

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-331238  
(43)Date of publication of application : 19.11.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/10  
B01D 53/94  
B01J 21/06  
B01J 23/46  
B01J 23/56  
B01J 23/63  
B01J 29/44  
B01J 32/00  
B01J 35/08  
B01J 37/03  
F01N 3/10

(21)Application number : 2001-164444

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 31.05.2001

(72)Inventor : MORIKAWA AKIRA  
HATANAKA YOSHIO  
IMAGAWA HARUO  
SUDA AKIHIKO  
TAKAHASHI NAOKI

(30)Priority

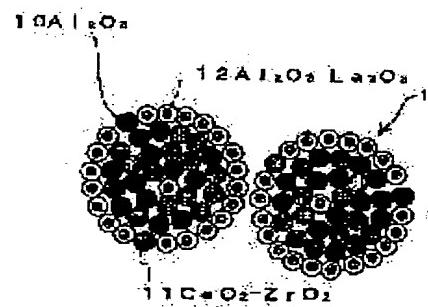
Priority number : 2000227183	Priority date : 27.07.2000	Priority country : JP
2000379295	13.12.2000	JP
2000394738	26.12.2000	JP
2001061422	06.03.2001	JP

(54) COMPOSITE OXIDE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, EXHAUST GAS CLEANING CATALYST AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite oxide maximally developing the characteristics of respective metal elements constituting the composite oxide and useful as a carrier of an exhaust gas cleaning catalyst.

SOLUTION: More than one kinds of aqueous solutions of acid salts of metals are prepared and a plurality of acid salts are successively added to an alkali aqueous solution capable of neutralizing all of the acid salts to form a precipitate which is, in turn, baked to manufacture the composite oxide wherein an oxide or solid solution comprising, for example, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> is dispersed in flocculated particles with a particle size of 20 µm or less as fine particles with a particle size of 50 nm or less and the flocculated particles are different in the distribution of metal elements between the surfaces and interiors thereof. For example, in constitution such that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is much in the surfaces of the flocculated particles, the surface concentration of CeO<sub>2</sub> is lowered and, therefore, the deterioration of Rh can be suppressed in a case supporting Rh as a catalyst. If the composite oxide is precipitated



from an aqueous solution containing Al and La, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is contained only in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the heat resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is enhanced and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forms a solid solution along with CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> to make it possible to suppress the lowering of oxygen occluding and discharge capacity.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1]A multiple oxide, wherein mean particle diameter which an oxide of two or more sorts of metallic elements which make the shape of a particle with an average diameter of 50 nm or less condensed consists of floc of 20 micrometers or less and this floc differs [ inside / the surface and ] in distribution of a metallic element.

[Claim 2]The multiple oxide according to claim 1, wherein said thing [ that two or more metallic elements of a seed are at least one side and aluminum of Ce and Zr ].

[Claim 3]The multiple oxide according to claim 2, wherein at least a part of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  serve as a solid solution.

[Claim 4]The multiple oxide according to claim 1, wherein said thing [ that two or more metallic elements of a seed are aluminum, Zr, and Ti ].

[Claim 5]The multiple oxide according to claim 4, wherein at least a part of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  serve as a solid solution.

[Claim 6]A multiple oxide given in either claim 2, wherein, as for said floc, more than 70mol% of this rare earth element oxide is dissolving in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> including a rare earth element oxide further, and claim 4.

[Claim 7]The multiple oxide according to claim 1, wherein said thing [ that two or more metallic elements of a seed are at least two sorts chosen from aluminum, Ce, Zr, Y, Si, Ti, Mg, and Pr ].

[Claim 8]The multiple oxide according to claim 7, wherein a dissolution rate of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  to inside of  $\text{CeO}_2$  is less than 10 mol % and a dissolution rate of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  to  $\text{ZrO}_2$  is more than 90 mol %.

[Claim 9]The multiple oxide according to claim 7 in which said floc is further characterized by more than 70mol% of this rare earth element oxide dissolving in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> including a rare earth element oxide except  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

[Claim 10]A multiple oxide given in either claim 6, wherein said rare earth element oxide is

$\text{La}_2\text{O}_3$ , and claim 9.

[Claim 11] Mean particle diameter which particles of the 2nd oxide phase with a different average diameter [ from particles of the 1st oxide phase with an average diameter of 50 nm or less and this 1st oxide phase ] of 50 nm or less condensed consists of floc of 20 micrometers or less, A multiple oxide, wherein it high-distributes mutually with particles which form a 30 or less-aspect ratio crystal, and consist of this 2nd oxide phase and particles which consist of this 1st oxide phase constitute this floc.

[Claim 12] The multiple oxide according to claim 11 by which particles of the 3rd different oxide phase from said 1st oxide phase and said 2nd oxide phase being included further.

[Claim 13] An average diameter. Mean particle diameter which particles of the 2nd oxide phase of 30 nm or less condensed in a different average diameter from particles of the 1st oxide phase of 100 nm or less and this 1st oxide phase consists of floc of 20 micrometers or less, A multiple oxide currently distributing most particles which particles which consist of this 1st oxide phase have fine pores with a main pole diameter of 5-20 nm among particles, and these fine pores occupy not less than 50% of all the fine pores in the range of \*\*2-nm main pole diameter, and consist of this 2nd oxide phase in these fine pores.

[Claim 14] The multiple oxide according to claim 13 characterized by most distributing particles of this 3rd oxide phase in said fine pores including further particles of the 3rd different oxide phase from said 1st oxide phase and said 2nd oxide phase.

[Claim 15] The multiple oxide according to any one of claims 11 to 14, wherein a metallic element which constitutes said 1st oxide phase, said 2nd oxide phase, and said 3rd oxide phase is at least two sorts chosen from aluminum, Ce, Zr, Ti, Mg, La, Pr, and Si.

[Claim 16] In inside of the atmosphere The multiple oxide according to any one of claims 11 to 15 having the characteristic that a crystallite diameter of each oxide after calcinating at 700 \*\* for 5 hours is set to 10 nm or less.

[Claim 17] A catalyst for emission gas purification which supports catalyst metal to a multiple oxide of at least one statement of claim 1 - claim 16, and is characterized by things.

[Claim 18] Are a catalyst for emission gas purification characterized by comprising the following, and to either [ at least ] this 1st carrier or this 2nd carrier. A catalyst for emission gas purification, wherein mean particle diameter from which an oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside contains floc of 20 micrometers or less.

A carrier substrate.

The 1st catalyst bed that consisted of catalyst metal supported by the 1st carrier including the 1st oxide phase according to claim 11 or 13 and this 1st carrier, and was formed in the surface of this carrier substrate, The 2nd catalyst bed that consisted of catalyst metal supported by the 2nd carrier including the 2nd oxide phase according to claim 11 or 13 and this 2nd carrier, and was formed in the upper surface of this 1st catalyst bed.

[Claim 19]The catalyst for emission gas purification according to claim 18, wherein a metallic element which constitutes said floc contained in either [ at least ] said 1st carrier or said 2nd carrier is at least two sorts chosen from aluminum, Ce, Zr, Ti, Mg, La, Pr, and Si.

[Claim 20]The catalyst for emission gas purification according to claim 19, wherein said floc is contained in said 1st carrier.

[Claim 21]A catalyst for emission gas purification given in either claim 19, wherein a  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solution is contained in an inside of said floc, and claim 20.

[Claim 22]The catalyst for emission gas purification according to any one of claims 19 to 21, wherein aluminum $_{2}\text{O}_3$  stable by La $_{2}\text{O}_3$  is contained in the surface of said floc.

[Claim 23]The catalyst for emission gas purification according to any one of claims 19 to 22, wherein hollow shape aluminum $_{2}\text{O}_3$  is contained in said 2nd carrier.

[Claim 24]A catalyst for emission gas purification characterized by comprising the following. A carrier layer formed on the surface of a carrier substrate.

Mean particle diameter from which an oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less to this carrier layer, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside in it in a catalyst for emission gas purification which consists of catalyst metal supported by this carrier layer is floc and zeolite particles of 20 micrometers or less.

[Claim 25]A catalyst for emission gas purification which consists of a carrier layer formed in the surface of a carrier substrate characterized by comprising the following, and catalyst metal supported by this carrier layer.

A lower layer in which this carrier layer contains zeolite particles.

Mean particle diameter from which it is formed in the surface of this lower layer, an oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside is floc of 20 micrometers or less.

[Claim 26]A catalyst for emission gas purification given in either of claims 24 and claims 25 characterized by comprising the following.

At least a kind of oxide in which said floc is chosen from aluminum, Si, and Ti.

At least a kind of oxide chosen from Ce and Pr.

[Claim 27]The catalyst for emission gas purification according to claim 26, wherein said floc contains further an oxide of at least a kind of metal chosen from La, Nd, Mg, and Ca.

[Claim 28]The catalyst for emission gas purification according to any one of claims 24 to 27, wherein said catalyst metal is supported by said floc.

[Claim 29]Said floc is in the atmosphere. The catalyst for emission gas purification according to any one of claims 24 to 28 having the characteristic that a crystallite diameter

of an oxide is 10 nm or less, also after calcination of 5 hours at 700 \*\*.

[Claim 30]A manufacturing method of a multiple oxide preparing two or more kinds of metaled acid-base solution, carrying out consecutive addition of two or more sorts of solution of this acid chloride into an alkaline aqueous solution which can neutralize the whole quantity of this acid chloride, generating a sediment, and calcinating this sediment.

[Claim 31]A manufacturing method of the multiple oxide according to claim 30 performing maturation treatment in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for said sediment generated one by one, or a system.

[Claim 32]A manufacturing method of a multiple oxide calcinating a sediment which prepared two or more kinds of metaled acid-base solution, mixed each solution and alkali solution of this acid chloride, formed precipitate, respectively and mixed those precipitate.

[Claim 33]A manufacturing method of the multiple oxide according to claim 32 calcinating a sediment which performed maturation treatment in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for at least one of this the formed precipitate of each, or a system, and mixed those precipitate.

[Claim 34]Prepare two or more kinds of metaled acid-base solution, mix a kind of solution and alkali solution of this acid chloride before long at least, and precipitate is formed, A manufacturing method of a multiple oxide calcinating a sediment which performed maturation treatment in the state where water fully exists, added the remaining solutions of this acid chloride after that, formed precipitate further in suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for at least one of these the precipitate, or a system, and was subsequently obtained.

[Claim 35]Prepare two or more kinds of metaled acid-base solution, mix a kind of solution and alkali solution of this acid chloride before long at least, and precipitate is formed, Maturation treatment is performed in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for at least one of these the precipitate, or a system, A manufacturing method of a multiple oxide calcinating a sediment obtained after performing maturation treatment in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution which adds the remaining solutions of this acid chloride after that, forms precipitate further, and contains water or water, or a system.

[Claim 36]In a process in which precipitate is formed, it is in a usual state. A manufacturing method of the multiple oxide according to any one of claims 30 to 35 agitating with a shear rate more than a 1000-/second.

[Claim 37]A manufacturing method of a catalyst for emission gas purification characterized by a thing of acid-base solution of the metal according to any one of claims 30 to 36 included for the precious metals in a kind at least.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a multiple oxide useful as a carrier of the catalyst for emission gas purification, its manufacturing method and the catalyst for emission gas purification that makes this multiple oxide a carrier, and its manufacturing method.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The three way component catalyst which performs simultaneously oxidation of CO and HC in exhaust gas and reduction of NO<sub>x</sub>, and purifies them as a catalyst for emission gas purification of a car is used conventionally. The carrier layer which becomes a heat-resistant honeycomb substrate which consists of cordierites etc., for example from gamma-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as such a three way component catalyst is formed, and the thing which made the carrier layer support catalyst metal, such as platinum (Pt) and rhodium (Rh), is known widely.

[0003] By the way, it is mentioned that specific surface area is large and heat resistance is high as conditions for a carrier of being used for an exhaust gas cleaning catalyst, and, generally aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc. are used in many cases. Easing atmosphere change of exhaust gas is also performed by using together CeO<sub>2</sub> with oxygen occlusion discharge ability. It is also known that the endurance of the oxygen occlusion discharge ability of CeO<sub>2</sub> can be improved by using CeO<sub>2</sub> as a multiple oxide with ZrO<sub>2</sub>.

[0004] However, if exposed to an elevated temperature which exceeds 800 \*\* in the conventional catalyst for emission gas purification, The fall of the specific surface area of the carrier by sintering and the grain growth of catalyst metal arose, and in order for the oxygen occlusion discharge ability which CeO<sub>2</sub> has further to also fall, there was fault that purification performance fell remarkably.

[0005] By strengthening of emission control in recent years, the necessity of purifying

exhaust gas from engine start also at very short time is very high. For that purpose, a catalyst must be activated more at low temperature and an effluent control ingredient must be purified. The catalyst which supported Pt especially to CeO<sub>2</sub> excels in the performance which purifies CO from low temperature. If such a catalyst is used, by lighting CO at low temperature, CO adsorption poisoning of Pt will be eased and the ignitionability of HC will improve. Since warming up of a catalyst surface is promoted by this, HC can be purified from a low temperature region. In this catalyst, since H<sub>2</sub> is generated by the water gas shift reaction in a low temperature region, reduction purifying of the NO<sub>x</sub> can be carried out from a low temperature region by the reaction of that H<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>.

[0006] However, in the catalyst which supported Pt etc. to the conventional CeO<sub>2</sub>, it is lacking in the endurance in actual exhaust gas, and CeO<sub>2</sub> carries out sintering with heat and it is not practical. In order to use it in actual exhaust gas, there is the necessity of raising heat resistance without losing the character of CeO<sub>2</sub>. Since grain growth may arise in Pt in connection with sintering of CeO<sub>2</sub> and activity may fall, stabilization of Pt on a carrier is called for.

[0007] If the three way component catalyst which contains CeO<sub>2</sub> in a carrier is also exposed to an elevated temperature, the oxygen occlusion discharge ability revealed by CeO<sub>2</sub> will fall. The dissolution to sintering of CeO<sub>2</sub> and the grain growth of the precious metals currently supported, oxidation of the precious metals, and CeO<sub>2</sub> of Rh, etc. cause this. And in a catalyst with low (there are few amounts of CeO<sub>2</sub>) oxygen occlusion discharge ability, it will be easy to be exposed to the atmosphere in which the precious metals are changed, and degradation (condensation and dissolution) of the precious metals will be promoted further.

[0008] Then, the catalyst for emission gas purification which supported catalyst metal to the multiple oxide support which becomes JP,4-4043,A from the multiple oxide of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> is indicated. And it is indicated since it has high purification performance and the fall of the oxygen occlusion discharge ability of CeO<sub>2</sub> is controlled by the gazette as the reason, also after performing the catalyst which supported arbitrary catalyst metal, and high temperature firing of 850 \*\* to such multiple oxide support. JP,7-300315,A has the indication of the oxide support which settled Ce and Zr ions and was formed by adding a charged particle (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

[0009] Such multiple oxide support prepares the oxide precursor which contains two or more metallic elements with an alkoxide process, a coprecipitation method, etc., and is manufactured by calcinating it. Especially, since material cost of a coprecipitation method is cheap compared with an alkoxide process etc., it has an advantage which becomes cheap

[ the multiple oxide obtained ], and is widely used for manufacture of a multiple oxide.

[0010]For example, use Rh as catalyst metal and JP,9-141098,A is made to coprecipitate from the mixed water solution of the metaled water soluble salt and the water soluble salt of Zr which are chosen from Mg, Ca, Sr, Ba, Y, and La, The catalyst for emission gas purification with the catalyst component supporting layer who comprised a multiple oxide which calcinates it is indicated. By considering it as such multiple oxide support, the high temperature durability of Rh and catalytic activity improve, and the low-temperature activity and purification performance after elevated-temperature durability improve remarkably.

[0011]Since Rh is excellent in reduction activity, it is catalyst metal indispensable for the catalyst for emission gas purification in oxidation activity high Pt. However, in the catalyst which supported Pt and Rh to multiple oxide support which was described above, although the grain growth of Pt is controlled, the fault that the solid phase reaction of Rh and  $\text{CeO}_2$  arises in high-temperature-oxidation atmosphere, and Rh is deactivated still remains.

[0012]On the other hand, it is \*\*\*\*\*. It is the mixture of alumina and lanthanide oxide manufactured with the coprecipitation method by No. 2893648, and 20 to 30% of fine pores are. The catalyst using the carrier containing the porous particles which are 400A or less is reported. Since this porous particle is excellent in heat resistance, the grain growth of the precious metals can be controlled and solid phase reaction with Rh is not produced, either.

[0013]a coated layer is made the patent No. 253516 gazette with the two-layer structure -- the catalyst for emission gas purification which formed in the upper layer the catalyst bed which supported Rh to the carrier which becomes a lower layer from aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> about the catalyst bed which supported Pt to aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is indicated. By having

composition with such two or more catalyst beds, the functional assignment of each class can be made to perform more efficiently, and while activity improves, faults, such as grain growth of the catalyst metal by an interaction, can be controlled.

[0014]On the other hand, zeolite has HC adsorption capacity. Then, by using zeolite for a carrier, HC is adsorbed, discharge is controlled and raising the purifying rate of HC from low temperature to an elevated temperature is known for catalyst metal oxidizing HC emitted from zeolite by the pyrosphere which became more than active temperature in the low temperature region. Therefore, since oxygen occlusion discharge ability will also be revealed in addition to HC adsorption capacity if the carrier which used zeolite,  $\text{CeO}_2$ , etc.

together is used, it is expected that the purifying rate of HC will improve further by adjustment of atmosphere change.

[0015]Furthermore,  $\text{NO}_x$  occlusion reduction type catalyst is put in practical use in recent years as a catalyst which purifies the exhaust gas from a lean combustion gasoline engine. This  $\text{NO}_x$  occlusion reduction type catalyst supports  $\text{NO}_x$  occlusion material and the precious metals, such as an alkaline metal and alkaline-earth metals, to porous carriers, such as aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. By the Lean side, occlusion of the  $\text{NO}_x$  is carried out to  $\text{NO}_x$

occlusion material by controlling an air-fuel ratio by this  $\text{NO}_x$  occlusion reduction type catalyst to become pulse form from the fuel Lean side fuel SUTOIKI - a rich side. And  $\text{NO}_x$  by which occlusion was carried out is emitted by SUTOIKI - a rich side, reacts to reducible components, such as HC and CO, by the catalysis of the precious metals, and is purified. Therefore, since discharge of  $\text{NO}_x$  is controlled at the Lean side,  $\text{NO}_x$  decontamination capacity high as a whole is revealed.

[0016] However, in exhaust gas,  $\text{SO}_2$  which the sulfur (S) contained in fuel burned and generated is contained, and it oxidizes with the precious metals in hyperoxia atmosphere, and serves as  $\text{SO}_3$ . And this became sulfuric acid easily with the steam contained in exhaust gas, these reacted to  $\text{NO}_x$  occlusion material, sulfite salt and sulfate generated, and it became clear that  $\text{NO}_x$  occlusion material carries out poisoning degradation by this. This phenomenon is called sulfur poisoning. Since porous carriers, such as aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, had the character to be easy to adsorb  $\text{SO}_x$ , they had the problem that the above-mentioned sulfur poisoning was promoted. And when  $\text{NO}_x$  occlusion material became sulfite salt and sulfate in this way, it becomes impossible to already have carried out occlusion of the  $\text{NO}_x$ , and, as a result, there was fault that  $\text{NO}_x$  decontamination capacity after durability fell, with the above-mentioned catalyst.

[0017] Then, it is possible to use an oxide with big acidity, such as TiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> Since acidity is large compared with aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as a result of compatibility with  $\text{SO}_x$  becoming low, it becomes possible to control the sulfur poisoning of  $\text{NO}_x$  occlusion material.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, by strengthening of emission control in recent years, or the increase in high speed operation, emission temperature becomes very high and the further heat-resistant improvement is called for.  $\text{SO}_x$  which the sulfur component in fuel burned and generated adsorbs on a carrier, and the fall phenomenon (sulfur poisoning of catalyst metal) of the decontamination capacity by covering catalyst metal also poses a problem.

[0019] However, in the conventional catalyst for emission gas purification which made the multiple oxide the carrier, heat resistance and sulfur poisoning-proof nature had a limit. This is considered to be in the place where the characteristic of each metallic oxide is not fully revealed.

[0020] For example, when it is used for JP,4-4043,A by a not less than 1000 \*\* pyrosphere with the catalyst for emission gas purification of a statement for a long time, the grain growth of CeO<sub>2</sub> and not only ZrO<sub>2</sub> but aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which is an ingredient which mainly bears heat resistance is remarkable. Therefore, the catalyst metal supported on this carrier

also has the fault of being easy to carry out grain growth, and there is a problem that it does not improve, so that endurance was expected.

[0021]Although  $TiO_2$  is excellent in sulfur poisoning-proof nature, if independent, early purification activity runs short. Then, it is possible to use the multiple oxide of  $TiO_2$ , aluminum $_2O_3$ , etc. The catalyst which made such a multiple oxide the carrier is excellent in sulfur poisoning-proof nature, and has high specific surface area. However, this multiple oxide also had the fault that the grain growth of aluminum $_2O_3$  which is an ingredient which bears heat resistance was remarkable.

[0022]While this invention is made in view of such a situation and raises heat resistance further, the maximum is revealed and the feature of each metallic oxide which constitutes a multiple oxide sets it as the main purpose to provide a multiple oxide useful as a carrier of the catalyst for emission gas purification.

[0023]

[Means for Solving the Problem]Mean particle diameter in which an oxide of two or more sorts of metallic elements which make the shape of a particle with an average diameter of 50 nm or less condensed the feature of a multiple oxide of this invention which solves an aforementioned problem consists of floc of 20 micrometers or less, and there is floc in distribution of a metallic element differing by the surface and an inside.

[0024]The feature of another multiple oxide of this invention, Mean particle diameter which particles of the 2nd oxide phase with a different average diameter [ from particles of the 1st oxide phase with an average diameter of 50 nm or less and the 1st oxide phase ] of 50 nm or less condensed consists of floc of 20 micrometers or less, It is in high-distributing mutually with particles which form a 30 or less-aspect ratio crystal, and consist of the 2nd oxide phase, and particles which consist of the 1st oxide phase constituting floc.

[0025]Furthermore, the feature of a multiple oxide of another this invention, An average diameter. Mean particle diameter which particles of the 2nd oxide phase of 30 nm or less condensed in a different average diameter from particles of the 1st oxide phase of 100 nm or less and the 1st oxide phase consists of floc of 20 micrometers or less, Particles which consist of the 1st oxide phase have 5-20-nm fine pores among particles, and these fine pores occupy not less than 50% of all the fine pores in the range of \*\*2-nm main pole diameter, and there are most particles which consist of the 2nd oxide phase in distributing in these fine pores.

[0026]And the feature of one catalyst for emission gas purification of this invention supports catalyst metal to the above-mentioned multiple oxide, and is in things.

[0027]A catalyst for emission gas purification of this invention is good also as composition with a uniform carrier layer, and can also be used as a carrier layer of the two-layer structure which differs in a carrier kind. The feature of a catalyst for emission gas purification of this invention like the latter, The 1st catalyst bed that consisted of a carrier substrate and catalyst metal supported by the 1st carrier including the 1st oxide phase

according to claim 11 or 13 and the 1st carrier, and was formed on the surface of a carrier substrate, The 2nd catalyst bed that consisted of catalyst metal supported by the 2nd carrier including the 2nd oxide phase according to claim 11 or 13 and the 2nd carrier, and was formed in the upper surface of the 1st catalyst bed, It is a catalyst for \*\*\*\*\* emission gas purification, and is in mean particle diameter from which an oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside containing floc of 20 micrometers or less in either [ at least ] the 1st carrier or the 2nd carrier.

[0028]It is also preferred that zeolite is included in a carrier layer, and the feature of such a catalyst for emission gas purification of this invention, In a becoming catalyst for emission gas purification, from a carrier layer formed on the surface of a carrier substrate, and catalyst metal supported by carrier layer, to a carrier layer. It is in mean particle diameter from which an oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside containing floc and zeolite particles of 20 micrometers or less.

[0029]It is also preferred that zeolite is furthermore included in one layer of a catalyst of the two-layer structure, and the feature of such a catalyst for emission gas purification of this invention, In a becoming catalyst for emission gas purification, from a carrier layer formed on the surface of a carrier substrate, and catalyst metal supported by carrier layer, a carrier layer, It is in a thing of a lower layer containing zeolite particles and the upper layer in which mean particle diameter from which it is formed on the surface of a lower layer, an oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside contains floc of 20 micrometers or less for which the two-layer structure is made at least.

[0030]The feature of a manufacturing method of this invention that a multiple oxide of this invention can be manufactured prepares two or more kinds of metaled acid-base solution, carries out consecutive addition of two or more sorts of acid-base solution into an alkaline aqueous solution which can neutralize the acid-base whole quantity, generates a sediment, and there is in calcinating a sediment.

[0031]It is desirable to perform maturation treatment in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for a sediment generated one by one, or a system.

[0032]There is the feature of another manufacturing method of this invention in calcinating a sediment which prepared two or more kinds of metaled acid-base solution, mixed each acid-base solution and alkali solution, formed precipitate, respectively and mixed those precipitate. It is desirable to calcinate a sediment which performed maturation treatment in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for at least one of the formed precipitate of each also in the case of this method, or a system, and mixed those precipitate.

[0033]Furthermore, the feature of a manufacturing method of another this invention,

Prepare two or more kinds of metaled acid-base solution, mix a kind of solution and alkali solution of this acid chloride before long at least, and precipitate is formed, In suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for at least one of the precipitate, or a system, maturation treatment is performed in the state where water fully exists, the remaining acid-base solutions are added after that, precipitate is formed further, and it is in calcinating a sediment subsequently obtained.

[0034]And further the feature of a manufacturing method of another this invention, Prepare two or more kinds of metaled acid-base solution, mix a kind of acid-base solution and alkali solution before long at least, and precipitate is formed, Maturation treatment is performed in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution which contains water or water for at least one of the precipitate, or a system, The remaining acid-base solutions are added after that, precipitate is formed further, and it is in calcinating a sediment obtained after performing maturation treatment in the state where water fully exists in suspended state voice which made carrier fluid a solution containing water or water, or a system.

[0035]In a process in which precipitate is formed in a manufacturing method of above-mentioned this invention, it is in a usual state. It is desirable to agitate with a shear rate more than a 1000-/second.

[0036]The feature of a manufacturing method of a catalyst for emission gas purification of this invention is in a thing of acid-base solution of metal given in a manufacturing method of above-mentioned this invention included for the precious metals in a kind at least.

[0037]

[Embodiment of the Invention]It can choose from aluminum, Ce, Zr, Y, Si, Ti, Mg, and Pr as two or more sorts of metallic elements.

[0038]In mean particle diameter, in the multiple oxide of this invention, the oxide of two or more sorts of metallic elements is distributing as a particle with an average diameter of 50 nm or less in floc of 20 micrometers or less. Therefore, two or more sorts of oxide particles are high dispersion states mutually, since oxide particles of a different kind intervene mutually, sintering of oxide particles of the same kind is controlled, and their heat resistance improves.

[0039]Furthermore, floc differs [ multiple oxide / of this invention ] in distribution of the metallic element by the surface and an inside. Therefore, the feature of each metallic oxide which constitutes a multiple oxide from adjusting various oxide kinds the surface and inside floc is revealed, respectively. This effect shows up notably, when catalyst metal is supported and is made into a catalyst. So, catalyst metal is supported with the catalyst for emission gas purification of this invention to the multiple oxide of this invention.

[0040]A particle with an average diameter of 50 nm or less means a primary particle, and floc with a mean particle diameter of 20 micrometers or less means the aggregated particle which particles (primary particle) condense. It is synonymous with mean particle diameter, and on these specifications, the mean particle diameter of particles was called "average

diameter", and "mean particle diameter" and expression are distinguished for the mean particle diameter of floc from the average diameter.

[0041]If the average diameter of particles exceeds 50 nm, the specific surface area of an oxide will fall and purification activity will come to fall. Although the minimum in particular of the average diameter of particles does not have restriction, according to the manufacturing method of this invention, it is usually set to not less than 5 nm. As for the average diameter of a primary particle, it is more desirable that it is 30 nm or less, and it is still more desirable that it is 20 nm or less.

[0042]The mean particle diameter of floc needs to be 20 micrometers or less. If the mean particle diameter of floc exceeds 20 micrometers, while activity falls, the intensity of a carrier layer may fall. Although the minimum in particular of the mean particle diameter of floc does not have restriction, according to the manufacturing method of this invention, it is usually set to 1 micrometers or more. As for the mean particle diameter of floc, 15 micrometers or less are more desirable, and it is still more desirable that it is 8 micrometers or less.

[0043]Although the surface of floc means the 1-7-micrometer-deep range from the outermost surface of floc, it is desirable to consider it as the 1-5-micrometer-deep range, and it is still more desirable to consider it as the range which is a depth of 1-3 micrometers. The inside of floc means the portion except the range of the above-mentioned surface. And although the grade from which distribution of a metallic element differs by the surface and an inside can be variously chosen according to the characteristic pulled out, For example, if it constitutes so that it may exist in an inside in the 10-40-mol% of range while the metallic element A exists in the surface in the 60-90-mol% of range to the whole quantity of the metallic element A, the characteristic of the oxide of the metallic element A which exists on the surface mostly will come to be revealed strongly. In the surface of floc, the oxide particles of other metallic elements B or the metallic element C intervene between the oxide particles of the metallic element A, Since the oxide particles of the metallic element A come to intervene inside floc between the oxide particles of other metallic elements B or the metallic element C, condensation of metallic oxides of the same kind is controlled, and heat resistance improves. If the surface metallic element A increases more than 90-mol% or the internal metallic element A increases more than 40-mol%, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0044]Hereafter, a metallic element is illustrated concretely and explained.

[0045]For example, since aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> exist in floc as a particle with an average diameter of 50 nm or less, respectively if two or more sorts of metallic elements are set to aluminum, Ce, and Zr, When an oxide of a different kind intervenes, sintering is controlled and heat resistance improves. Therefore, the multiple oxide or catalyst of this invention has the specific surface area more than 70-m<sup>2</sup>/g even after the durability test of 10 hours at 1000 \*\* among the atmosphere. Since particles exist by high distribution,

oxygen occlusion discharge ability with it is revealed. [ large specific surface area of CeO<sub>2</sub> and ] [ high ]

[0046]As for CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, in this multiple oxide or catalyst, it is desirable for at least the part to serve as a solid solution. The heat resistance of CeO<sub>2</sub> improves further by this, and the still higher oxygen occlusion discharge ability even after elevated-temperature durability is revealed.

[0047]And for example, since the surface concentration of CeO<sub>2</sub> will fall if it has composition with much aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of floc, when Rh is supported on the floc surface, degradation by the dissolution to CeO<sub>2</sub> of Rh can be controlled. In this case, as for the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] %. If the surface amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0048]If it has composition with many CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions on the surface, when Pt is supported on the floc surface, while being able to control the grain growth of Pt, initial activity will improve. Since the contact interface of catalyst metal and CeO<sub>2</sub> furthermore increases, while the oxygen occlusion discharge ability in a transient field improves, the grain growth of catalyst metal can be controlled, and heat resistance improves remarkably. In this case, as for the amount of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution whole quantity ] %. If the surface amount of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0049]As for floc, in this multiple oxide or catalyst, it is desirable for more than 70mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> including a rare earth element oxide further. While the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improves by this, the fall of the oxygen occlusion discharge ability of CeO<sub>2</sub> by dissolution of a rare earth element oxide can be controlled. It is still more desirable for more than 90mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As this rare earth element oxide, although oxides, such as La, Nd, Sm, and Pr, are illustrated, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most preferred.

[0050]And more than 70mol% of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolves in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, And if there is much aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolved on the surface of floc and it is made an inside with composition with many CeO<sub>2</sub> or CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions, while having high oxygen occlusion discharge ability, in order that heat resistance may be markedly alike and may improve, it is very suitable as a catalyst for emission gas purification for SUTOIKI burns used in the high temperature region of 900 or more \*\*. In this case, it is desirable that they

are the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the surface of floc dissolved, and 60-90-mol% of the whole quantity of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolved. If the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which surface La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolved separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0051]In the multiple oxide or catalyst of this invention, since aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> exist as a particle with an average diameter of 50 nm or less in floc, respectively if two or more sorts of metallic elements are set to aluminum, Zr, and Ti, heat resistance improves. Therefore, this multiple oxide is among the atmosphere. After the durability test of 5 hours has the specific surface area more than 80-m<sup>2</sup>/g at 800 \*\*. Since TiO<sub>2</sub> exists, the sulfur poisoning-proof nature of a catalyst improves.

[0052]As for ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, in this multiple oxide or catalyst, it is desirable for at least the part to serve as a solid solution. The heat resistance of TiO<sub>2</sub> improves by this and sulfur poisoning-proof nature even with after [ high ] elevated-temperature durability is revealed.

[0053]And for example, if it has composition with much aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of floc, it will be stabilized, catalyst metal can be supported and the endurance of a catalyst will improve. In this case, as for the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] %. If the surface amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0054]If it has composition with many ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions on the surface of floc, SO<sub>x</sub> becomes difficult to adhere, and the sulfur poisoning-proof nature of a catalyst will be markedly alike, and will improve. In this case, as for the amount of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution whole quantity ] %. If the surface amount of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0055]As for floc, in this multiple oxide or catalyst, it is desirable for more than 70mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> including a rare earth element oxide further. While the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improves by this, the fall of the sulfur poisoning-proof nature of the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution by dissolution of a rare earth element oxide is controlled. It is still more desirable for more than 90mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As this rare earth element oxide, although oxides, such as La, Nd, Sm, and Pr, are illustrated, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most preferred.

[0056]And more than 70mol% of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolves in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and since heat

resistance is markedly alike and improves while the catalyst prepared from the carrier considered as composition with many  $ZrO_2-TiO_2$  solid solutions on the surface of floc has high sulfur poisoning-proof nature, very high activity is revealed also after the elevated-temperature durability under the atmosphere containing  $SO_x$ . In this case, as for the amount of  $ZrO_2-TiO_2$  solid solutions of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the  $ZrO_2-TiO_2$  solid solution whole quantity ] %. If the surface amount of  $ZrO_2-TiO_2$  solid solutions separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0057]Since aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> exist as a particle with an average diameter of 50 nm or less in floc in the multiple oxide or catalyst of this invention, respectively if two or more sorts of metallic elements are set to aluminum and Ce, When an oxide of a different kind intervenes, sintering is controlled and heat resistance improves. Therefore, this multiple oxide or catalyst is among the atmosphere. After the durability test of 5 hours has the specific surface area more than  $40-m^2/g$  at 800 \*\*. Since grain growth is controlled, CeO<sub>2</sub> can control the grain growth of the catalyst metal (especially Pt) under rich - Lean change atmosphere.

[0058]And for example, since the surface concentration of CeO<sub>2</sub> will fall if it has composition with much aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of floc, degradation of Rh can be controlled when Rh is supported. In this case, as for the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] %. If the surface amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0059]If it has composition with much CeO<sub>2</sub> on the surface of floc, an oxygen kind [ activity / carrier surface ] will increase and the early activation of a catalyst will become possible. In this case, as for the amount of CeO<sub>2</sub> of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the total amount of CeO<sub>2</sub> ] %. If the surface amount of CeO<sub>2</sub> separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0060]As for floc, in this multiple oxide or catalyst, it is desirable for more than 70mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> including a rare earth element oxide further. Thereby, the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improves. More than 90mol% of a rare earth element oxide Dissolving in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is still more desirable. As this rare earth element oxide, although oxides, such as La, Nd, Sm, and Pr, are illustrated, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most preferred.

[0061]And more than 70mol% of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolves in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and in the catalyst

prepared from the carrier considered as composition with much aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolved on the surface of floc, the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is markedly alike, and it improves, and it is stabilized as inclusion of CeO<sub>2</sub> particles and exists. therefore, since the specific surface area of CeO<sub>2</sub> is maintained highly, after elevated-temperature durability can boil the grain growth of catalyst metal markedly, and can control it, and its endurance improves. In this case, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the surface of floc dissolved, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whole quantity in which La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolved ] %. If the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which surface La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolved separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0062]In the multiple oxide or catalyst of this invention, two or more sorts of metallic elements are set to aluminum, Ce, Zr, and Y, for example, the dissolution rate of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the inside of CeO<sub>2</sub> is less than 10 mol %, and it is preferred that the dissolution rate of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to ZrO<sub>2</sub> uses more than 90 mol %. In this case, since CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiple oxide powder and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution powder live together in the state of a particle in floc, It can be considered as the catalyst which the grain growth of catalyst metal (especially Pt) is controlled also after a Lean regular durability test, and shows high activity.

[0063]In this multiple oxide or catalyst, mean particle diameter in floc of 20 micrometers or less aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Since the metallic oxide or solid solution which consists of CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is distributing as a particle with an average diameter of 50 nm or less, respectively, when an oxide of a different kind intervenes, sintering is controlled and heat resistance improves. Therefore, this multiple oxide (catalyst) is among the atmosphere. After the durability test of 5 hours has the specific surface area more than 50-m<sup>2</sup>/g at 800 \*\*. catalyst metal can be further supported with a high dispersion state by this, and while being able to control grain growth further, the low-temperature ignitionability of HC is markedly alike, and improves.

[0064]In this multiple oxide or catalyst, if it has composition with much aluminum and Ce on the surface, the activity under SUTOIKI atmosphere will improve. In this case, as for surface aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the amount of CeO<sub>2</sub> of floc, it is desirable that it is 60-90-mol%, respectively of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the total amount of CeO<sub>2</sub>. If surface aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the amount of CeO<sub>2</sub> separate from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult. If Zr and Y have many composition on the surface, the activity at the time of Lean regular will improve. In this case, as for surface ZrO<sub>2</sub> and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of floc, it is desirable that it is 60-90-mol%, respectively of the

total amount of  $ZrO_2$  and the total amount of  $Y_2O_3$ . If surface  $ZrO_2$  and the amount of  $Y_2O_3$  separate from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0065]As for floc, in this multiple oxide or catalyst, it is desirable for more than 70mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> including rare earth element oxides other than Y further. Thereby, the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improves. It is still more desirable for more than 90mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As this rare earth element oxide, although oxides, such as La, Nd, Sm, and Pr, are illustrated, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most preferred.

[0066]and when more than 70mol% of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolves in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it is markedly alike and improves, and the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is stabilized as inclusion of CeO<sub>2</sub> particles, and exists. Therefore, since the specific surface area of CeO<sub>2</sub> is maintained highly, after elevated-temperature durability can control the grain growth of catalyst metal further, and high activity is maintained.

[0067]In another multiple oxide or catalyst of this invention. The mean particle diameter which the particles of the 2nd oxide phase with a different average diameter [ from the particles of the 1st oxide phase with an average diameter of 50 nm or less and the 1st oxide phase ] of 50 nm or less condensed consists of floc of 20 micrometers or less, It high-distributes mutually with the particles which form a 30 or less-aspect ratio crystal, and consist of the 2nd oxide phase, and the particles which consist of the 1st oxide phase constitute floc. This multiple oxide or catalyst is in the atmosphere. It has the characteristic that the crystallite diameter of each oxide after calcinating at 700 \*\* for 5 hours is maintained by 10 nm or less, and excels in heat resistance extremely. Hereafter, the 1st oxide phase is called A phase and the 2nd oxide phase is called B phase.

[0068]In this multiple oxide or catalyst, within floc, the particles of an A phase are stabilized as a less than 30-aspect ratio crystal, and exist, and the grain growth of a mutual phase is controlled by intervening among the particles of a B phase. Since the particles of an A phase are stabilized as a crystal and exist, their surface stability improves. Therefore, sulfur poisoning-proof nature's improves while heat resistance of the catalyst [ using this multiple oxide as a carrier ] improves. If the aspect ratio of the particles of an A phase exceeds 30, the stability as a crystal will come to fall. Ten or less are [ 20 or less ] still more preferably good preferably.

[0069]An A phase and a B phase are A phase:B phase=1 at the total mole ratio of the metallic element contained in each phase. : It is preferred to consider it as the range of 0.1-1:4. Control of the grain growth from which an A phase and a B phase separate from this range becomes difficult, and stability also comes to fall.

[0070]An average diameter the above-mentioned floc The particles and average diameter

of an A phase of 100 nm or less consist of particles of a B phase of 30 nm or less, As for most particles which the particles which consist of A phases have 5-20-nm fine pores among particles, and these fine pores occupy not less than 50% of all the fine pores in the range of \*\*2-nm main pole diameter, and consist of B phases, it is also preferred to have composition currently distributed in these fine pores. In such a multiple oxide, since at least two sorts of particles from which an average diameter and a phase differ within floc are distributing, the grain growth of the particles of a mutual phase is controlled. As for the A phase, since fine pores are controlled, the fall of specific surface area is controlled and the solid-phase-reaction nature of an A phase and other phases is controlled. Therefore, the catalyst using this multiple oxide is extremely excellent in heat resistance.

[0071]This multiple oxide or catalyst can contain further the particles which consist of the 3rd different oxide phase (C phase) from an A phase and a B phase. As for the particles which consist of a C phase, it is preferred that most is distributing in the fine pores of an A phase.

[0072]As for an A phase, a B phase, or C phase, it is preferred that it is the multiple oxide or solid solution of at least two sorts of metal chosen from aluminum, Ce, Zr, Si, Ti, Mg, La, and Pr. For example, A phase If it is considered as aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal phase and a B phase is made into ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution phases, the catalyst metal supported by the A phase will be stabilized, its heat resistance will improve, and sulfur poisoning-proof nature will be revealed by the B phase.

[0073]In this multiple oxide or catalyst, if the average diameter of the particles which consist of B phases exceeds 30 nm, while specific surface area falls, the dispersibility of catalyst metal will fall. Therefore, since the activity of a catalyst falls, it is not desirable. The average diameter of the particles which consist of A phases. If it exceeds 100 nm The pore volume of 100 nm or less decreases, the dispersibility of catalyst metal falls, and activity falls.

[0074]If the fine pores of the particles which consist of A phases are smaller than 5 nm, it will become easy to produce the blockade of fine pores, and a larger grain child's than 20 nm grain growth is large, specific surface area falls, and it is not desirable. Since there is fault to which the support efficiency of catalyst metal falls when the pore distribution of the fine pores of the particles which consist of A phases becomes large, the not less than 7-nm range of 15 nm or less of pore distribution is more preferably desirable not less than 5 nm 20 nm or less.

[0075]As for floc, also in this multiple oxide or catalyst, it is desirable for more than 70mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> including a rare earth element oxide further. While the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improves by this, the fall of the sulfur poisoning-proof nature of the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution by dissolution of a rare earth element oxide is controlled, for example. It is still more desirable for more than 90mol% of a rare earth element oxide to dissolve in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As this rare earth element oxide,

although oxides, such as La, Nd, Sm, and Pr, are illustrated,  $\text{La}_2\text{O}_3$  is the most preferred.

[0076]For example, more than 70mol% of  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissolves in aluminum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and since heat resistance is markedly alike and improves while the catalyst prepared from the carrier considered as the composition containing  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  solid solution phases has high sulfur poisoning-proof nature, very high activity is revealed also after the elevated-temperature durability under the atmosphere containing  $\text{SO}_x$ .

[0077]The 1st catalyst bed that the catalyst for emission gas purification of this invention consisted of a carrier substrate and catalyst metal supported by the 1st carrier containing an A phase and the 1st carrier, and was formed on the surface of the carrier substrate, Constitute [ \*\* ] with the 2nd catalyst bed that consisted of catalyst metal supported by the 2nd carrier containing a B phase and the 2nd carrier, and was formed in the upper surface of the 1st catalyst bed, and to either [ at least ] the 1st carrier or the 2nd carrier. The mean particle diameter from which the oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside can have composition containing floc of 20 micrometers or less.

[0078]Although [ both ] there is no restriction in particular in the thickness of the 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed, it is desirable to be referred to as 50 to 500 micrometer. There is fault the gas diffusion into a catalyst bed will be checked if endurance falls and it forms more thickly than this range, since catalyst metal will be supported with high density if there is less this thickness than this range, or a catalyst bed exfoliates by vibration at the time of use.

[0079]If the average diameter of particles exceeds 50 nm, the specific surface area of an oxide will fall and purification activity will come to fall. Although the minimum in particular of the average diameter of particles does not have restriction, according to the manufacturing method of this invention, it is usually set to not less than 5 nm. As for the average diameter of particles, it is desirable that it is 30 nm or less, and it is more desirable that it is 20 nm or less.

[0080]The mean particle diameter of floc needs to be 20 micrometers or less. If the mean particle diameter of floc exceeds 20 micrometers, while activity falls, the intensity of a carrier layer may fall. Although the minimum in particular of the mean particle diameter of floc does not have restriction, according to the manufacturing method of this invention, it is usually set to 1 micrometers or more. As for the mean particle diameter of floc, 15 micrometers or less are desirable, and it is more desirable that it is 8 micrometers or less.

[0081]Although floc may be included in whichever of the 1st carrier and the 2nd carrier, when mainly supporting Pt, the characteristic is demonstrated effectively, As for Pt, it is preferred to include in the 1st lower layer carrier in which temperature does not rise easily compared with the 2nd catalyst bed, and to form the 1st catalyst bed from the reasons of being easy to carry out grain growth under high-temperature-oxidation atmosphere. In this

case, although various metallic oxides can be used as the 2nd carrier, when using Rh, for example as catalyst metal, advantageous theta-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is preferred at the point that the solid-phase-reaction nature of Rh and a carrier is low. It is also desirable to use aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of hollow shape. If aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of hollow shape is used for the 2nd carrier and the 2nd catalyst bed is constituted, diffusion of the gas to the 1st lower layer catalyst bed will not be checked, initial activity can be improved, and endurance will improve further.

[0082]With aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of hollow shape, primary particle diameter, for example to 1 mol of aluminum, including a lantern 0.01-0.08 mol It is not less than 200 nm, And specific surface area is more than 20-m<sup>2</sup>/g, and shell thickness Hollow shape of 100 nm or less aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are said. This hollow shape aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle mixes with an organic solvent and a dispersing agent the solution which an aqueous aluminum compound and a water-soluble lanthanum compound are dissolved, and contains 0.01-0.08 mol of lanterns to 1 mol of aluminum, and forms W/O emulsion, It can manufacture by carrying out atomized firing of this W/O emulsion.

[0083]The catalyst metal supported by the 1st carrier and the 2nd carrier may be of the same kind, and may be different species.

[0084]For example, if it is considered as the catalyst which used for the 1st catalyst bed (lower layer) of the carrier layer the multiple oxide which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> and becomes the surface from floc with many CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions, It can apply to the upper layer near the lower layer surface, it can become possible to ease atmosphere change in the range wider than the conventional bilayer coat catalyst, and not only a lower layer but the upper activity can be raised. In this case, as for the amount of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution whole quantity in floc ] %. If the surface amount of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0085]If the catalyst metal which cannot react to the 1st carrier or the 2nd carrier easily at a lower layer and the upper layer is furthermore supported, respectively, the activity deterioration by the solid phase reaction of catalyst metal and oxide support can be controlled.

[0086]And if it is considered as the catalyst which consisted of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> and used the multiple oxide with much aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the 2nd catalyst bed (upper layer) of the carrier layer on the surface of floc, Since the activity fall can be controlled and the atmosphere change relaxation by oxygen occlusion discharge ability is attained also near the outermost surface of a catalyst also when Rh etc. which are easily deactivated by

solid phase reaction with  $\text{CeO}_2$  are supported, early light-off of a catalyst is attained. In this case, as for the amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the total amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  in floc ] %. If the surface amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0087]If it is considered as the catalyst which consisted of aluminum $_{2}\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  and used the multiple oxide with much aluminum $_{2}\text{O}_3$  for the 1st catalyst bed (lower layer) of the carrier layer on the surface of floc, It becomes possible to stabilize more the catalyst metal supported by the lower layer, and even if the 2nd catalyst bed exists in the upper layer, the catalyst metal by the side of a lower layer can be activated more from a low temperature region. In this case, as for the amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the total amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  in floc ] %. If the surface amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0088]If it is considered as the catalyst which consisted of aluminum $_{2}\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  and used the multiple oxide with many  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  solid solutions for the 2nd catalyst bed (upper layer) of the carrier layer on the surface of floc, Adhesion of  $\text{SO}_x$  to a catalyst metal top can be controlled, and sulfur poisoning-proof nature can be raised. In this case, as for the amount of  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  solid solutions of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  solid solution whole quantity in floc ] %. If the surface amount of  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  solid solutions separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0089]If it is considered as the catalyst which furthermore consisted of aluminum $_{2}\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  and used the multiple oxide with much  $\text{CeO}_2$  for the 1st catalyst bed (lower layer) of the carrier layer on the surface of floc, It can become possible from the deeper portion of a carrier layer to emit activity oxygen, and gas attainment can make the cleaning capacity by the side of the lower layer which catalyst metal cannot activate easily late reveal at an early stage compared with the upper layer. in this case, the amount of  $\text{CeO}_2$  of the surface of floc -- the total in floc -- it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the amount of  $\text{CeO}_2$  ] %. If the surface amount of  $\text{CeO}_2$  separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0090]If it is considered as the catalyst which consisted of aluminum $_{2}\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  and used the multiple oxide with much aluminum $_{2}\text{O}_3$  for the 2nd catalyst bed (upper layer) of

the carrier layer on the surface of floc, The heat resistance of  $\text{CeO}_2$  by the side of the upper layer exposed to a severer heat history compared with a lower layer can improve, and degradation of the upper catalyst metal can be controlled. In this case, as for the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the surface of floc, it is desirable that it is [ 60-90 mol / of the total amount

of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in floc ] %. If the surface amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separates from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0091]And the dissolution rate of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the inside of CeO<sub>2</sub> is less than 10 mol %, and the dissolution rate of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to ZrO<sub>2</sub> is more than 90 mol %, If it is considered as the catalyst which used the multiple oxide with much CeO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the 1st catalyst bed (lower layer) of the carrier layer on the surface of floc, it will become possible to raise the emission efficiency of oxygen from the lower layer near SUTOIKI, and the low-temperature activity of a catalyst will improve. in this case, the surface amount of CeO<sub>2</sub> and the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of floc -- the total in floc -- it is desirable that it is 60-90-mol%, respectively of the amount of CeO<sub>2</sub> and the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. If the surface amount of CeO<sub>2</sub> and the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separate from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0092]When floc with much ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is used for the surface at the 1st catalyst bed, degradation of the catalyst metal under lean atmosphere can be controlled. in this case, the surface amount of ZrO<sub>2</sub> and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of floc -- the total in floc -- it is desirable that it is 60-90-mol%, respectively of the amount of ZrO<sub>2</sub> and the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. If the surface amount of ZrO<sub>2</sub> and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separate from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0093]The dissolution rate of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the inside of CeO<sub>2</sub> is less than 10 mol %, and the dissolution rate of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to ZrO<sub>2</sub> is more than 90 mol %, If it is considered as the catalyst which used the multiple oxide with much ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the 2nd catalyst bed (upper layer) of the carrier layer on the surface of floc, In the upper layer which is exposed to a bigger atmosphere change compared with a lower layer, and contacts more powerful lean gas, the grain growth of catalyst metal can be controlled and inactivation can be controlled. in this case, the surface amount of ZrO<sub>2</sub> and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of floc -- the total in floc -- it is desirable that it is 60-90-mol%, respectively of the amount of ZrO<sub>2</sub> and the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. If the surface amount of ZrO<sub>2</sub> and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> separate from this range, the manifestation of the above-mentioned effect will become difficult.

[0094]There is fault to which the stability of the precious metals on CeO<sub>2</sub> will fall if the

dissolution rate of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  to the inside of  $\text{CeO}_2$  exceeds 10-mol%, When there are few dissolution rates of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  to  $\text{ZrO}_2$  than 90-mol%, there is fault to which the thermal stability of  $\text{ZrO}_2$  falls.

[0095]In another catalyst for emission gas purification of this invention, the carrier in which the mean particle diameter from which the oxide of two or more sorts of metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside contains floc and zeolite particles of 20 micrometers or less is used for the carrier layer. As a particle of 50 nm or less condenses this floc, and the average diameter mentioned it above since, the grain growth of each particle is controlled. Surface stability also improves. Therefore, in the catalyst using this floc as a carrier, the grain growth of the catalyst metal in a high temperature atmosphere is controlled, and it has high heat resistance.

[0096]If the average diameter of particles exceeds 50 nm, while the specific surface area of an oxide falls, the dispersibility of catalyst metal will fall, and purification activity will come to fall. Although the minimum in particular of the average diameter of particles does not have restriction, according to the manufacturing method of this invention, it is usually set to not less than 5 nm. As for the average diameter of a primary particle, it is more desirable that it is 30 nm or less, and it is still more desirable that it is 20 nm or less.

[0097]The mean particle diameter of floc needs to be 20 micrometers or less. If the mean particle diameter of floc exceeds 20 micrometers, while activity falls, the intensity of a carrier layer may fall. Although the minimum in particular of the mean particle diameter of floc does not have restriction, according to the manufacturing method of this invention, it is usually set to 1 micrometers or more. As for the mean particle diameter of floc, 15 micrometers or less are more desirable, and it is still more desirable that it is 8 micrometers or less.

[0098]And oxidation purification of the HC by which adsorption maintenance was carried out, and HC became an elevated temperature, and was emitted to zeolite from zeolite by floc and zeolite particles being included in the low temperature region where catalyst metal does not reach active temperature is carried out with the catalyst metal fully activated. Therefore, discharge of HC can be controlled from a low temperature region. Since grain growth is controlled as for catalyst metal as described above, HC purifying rate even with after [ high ] elevated-temperature durability is revealed.

[0099]As for the mixing ratio of floc and zeolite particles, it is desirable to consider it as the range of floc:zeolite =1:1 - 1:5 by a weight ratio. If there is less zeolite than this range, HC amount of adsorption runs short, and if there is less floc than this range, the stabilization effect of the precious metals cannot fully be revealed.

[0100]As for floc, it is desirable to include further at least a kind of oxide chosen from La, Nd, Mg, and Ca. Heat resistance improves further by such an oxide being included.

[0101]The lower layer in which a carrier layer contains zeolite particles, It can also be made

at least the upper layer in which the mean particle diameter from which it is formed on the surface of a lower layer, the oxide of two or more metallic elements distributes as a particle with an average diameter of 50 nm or less, and distribution of a metallic element differs by the surface and an inside contains floc of 20 micrometers or less with the catalyst of the two-layer structure.

[0102]By having such composition, since back-emitted HC by which the lower layer was adsorbed certainly passes the upper layer, the contact probability of catalyst metal and HC increases and its purifying rate of HC improves. If the detailed oxide which has oxygen occlusion discharge ability, such as CeO<sub>2</sub>, in the upper layer exists, it becomes possible to perform a controlled atmosphere over a wide temperature requirement, and since HC can be \*\*\*\*ed and purified to the suitable timing for oxidation of HC, low-temperature activity will improve further.

[0103]In this case, as for the upper thickness, it is desirable to be referred to as ten to 500 micrometer. Since HC will be prevented from reaching a lower layer if the upper thickness becomes thicker than this range, the amount of adsorption falls. If it becomes thinner than this range, since catalyst metal will be supported with high density, it will become easy to produce the grain growth of catalyst metal. And lower layer thickness It is desirable to be referred to as 100 to 500 micrometer. If lower layer thickness is thinner than this range, HC amount of adsorption will fall, and if it becomes thicker than this range, faults, such as exfoliation, will arise at the time of use.

[0104]Thus, in the catalyst of this invention with the carrier layer which consists of a lower layer and the upper layer, it is also preferred to support catalyst metal of a different kind with a lower layer and the upper layer. If it does in this way, it becomes possible to inhibit the solid phase reaction of catalyst metal, and an activity fall can be controlled further.

[0105]As a carrier substrate in the catalyst for emission gas purification of this invention, what was formed from cordierite or a metal is used, and the shape can be made into a pellet type or honeycomb shape.

[0106]As catalyst metal, as being chosen out of Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, nickel, Co, Cu, and Au, a kind can be used as it is few, and according to the characteristic of various multiple oxides, it can use properly to the object for lean burn, the object for SUTOIKI burns, the object for change atmosphere, a low temperature service, a high temperature service, etc. The holding amount is per 1 l. of catalysts. They are 0.1-20g. If there are few holding amounts of catalyst metal than this range, even if activity will be low and will support mostly from this range, while activity is saturated, cost goes up.

[0107]If at least a kind of oxide which defines the oxide phase of at least two sorts of metal as mentioned above, respectively, considers it as an A phase and a B phase in the multiple oxide or catalyst of this invention, and is chosen from a rare earth element, or Mg and Ca is made into C phase, Although the ratio in particular of an A phase and a B phase is not restricted, the range of A phase:B phase=0.05:1 - 1:1 is desirable at the mole ratio of an oxide. C phase is A phase:C phase =1 at the mole ratio of an oxide. : The range of 0.005 to

1:0.05 is desirable. If there are few C phases than this range, heat resistance will fall, and if C phase increases more than this range, when an A phase or a B phase decreases relatively, activity will come to fall.

[0108]The amount of formation of a carrier layer has a preferred range per [ 50-500g ] 1 l. of carrier substrates. If the manifestation of the characteristic becomes difficult if there are few amounts of formation of each class than this range, and it becomes thicker than this range, faults, such as exfoliation, may arise at the time of use.What is necessary is just to make it the sum total of a bilayer become with a mentioned range in the case of a catalyst with the coated layer of the bilayer which consists of a lower layer and the upper layer.

[0109]And in the manufacturing method of the multiple oxide of this invention which manufactures the above-mentioned multiple oxide, two or more kinds of metaled acid-base solution is prepared, consecutive addition of two or more acid-base solution is carried out into the alkaline aqueous solution which can neutralize the acid-base whole quantity, and the sediment is generated. This method is called a coprecipitation method one by one. According to this serial coprecipitation method, acid chloride is neutralized from the solution added previously first, and it deposits as metal hydroxide. And if the acid chloride solution added later is neutralized, new metal hydroxide will deposit with the priority to the surface by using as a core the sludge currently generated previously, and will precipitate. Or it deposits and precipitates to the grain boundary by using a sludge as inclusion. A multiple oxide is manufactured by calcinating this sediment.

[0110]Two or more kinds of metaled acid-base solution is prepared, each acid-base solution and alkali solution are mixed, precipitate is formed, respectively, and after mixing those precipitate, even if it calcinates, the multiple oxide of this invention can be manufactured.

[0111]And the mean particle diameter in which the oxide of two or more sorts of metallic elements which make the shape of a particle with an average diameter of 50 nm or less condensed the multiple oxide obtained with the above-mentioned manufacturing method consists of floc of 20 micrometers or less, and floc differs [ inside / the surface and ] in distribution of the metallic element.

[0112]The examples and desirable presentations of the precipitate generation in the manufacturing method of above-mentioned this invention are enumerated below. A mole ratio shows all desirable composition ratios. In each example, if generation of precipitate is performed one by one in order of a statement, it is equivalent to performing the former serial coprecipitation method, and if it mixes after generating precipitate independently, it is equivalent to performing the latter manufacturing method.

(1) Generate the 1st precipitate that contains aluminum, Ce, and Zr from the solution containing aluminum, Ce, and Zr, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum from the solution containing aluminum.

[0113]aluminum:Ce+Zr under 1st precipitate. It is 0.1:1-19:1, and Ce:Zr is 0.95:0.05-0.2. : The range of 0.8 is preferred and 1:1-10:1, and Ce:Zr has [ the range of 0.75:0.25 to

0.35:0.65 ] more preferred aluminum:Ce+Zr. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 6:1-1:17 has the 2nd preferred precipitate -- the range of 3.5:1-1:9 is more preferred.

(2) Generate the 1st precipitate that contains aluminum from the solution containing aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum, Ce, and Zr from the solution containing aluminum, Ce, and Zr.

[0114]aluminum:Ce+Zr under 2nd precipitate. It is 0.1:1-19:1, and Ce:Zr is 0.95:0.05-0.2. : The range of 0.8 is preferred and 1:1-10:1, and Ce:Zr has [ the range of 0.75:0.25 to 0.35:0.65 ] more preferred aluminum:Ce+Zr. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 6:1-1:17 has the 2nd preferred precipitate -- the range of 3.5:1-1:9 is more preferred.

(3) Generate the 1st precipitate that contains aluminum from the solution containing aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains Ce and Zr from the solution containing Ce and Zr.

[0115]Ce:Zr under 2nd precipitate is 0.95:0.05-0.2. : The range of 0.8 is preferred and the range of 0.75:0.25 to 0.35:0.65 has more preferred Ce:Zr. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 1:20-4:4 has the 2nd preferred precipitate -- 1 : The range of 9.4-3:1 is more preferred.

(4) Generate the 1st precipitate that contains Ce and Zr from the solution containing Ce and Zr, and generate the 2nd precipitate of aluminum \*\*\*\* from the solution containing aluminum.

[0116]Ce:Zr under 1st precipitate is 0.95:0.05-0.2. : The range of 0.8 is preferred and the range of 0.75:0.25 to 0.35:0.65 has more preferred Ce:Zr. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 1:20-4:4 has the 2nd preferred precipitate -- 1 : The range of 9.4-3:1 is more preferred.

(5) Generate the 1st precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains Ce and Zr from the solution containing Ce and Zr.

[0117]It adds to the conditions of (3) and aluminum:rare earth element is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(6) Generate the 1st precipitate that contains Ce and Zr from the solution containing Ce and Zr, and generate the 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum.

[0118]It adds to the conditions of (4) and aluminum:rare earth element is 1. : The range of 0.005 to 1:0.05 is preferred, and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(7) Generate the 1st precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum, Ce, and Zr from the solution containing aluminum, Ce, and Zr.

[0119]It is [ 1st ] under precipitate and, in addition to the conditions of (2), aluminum:rare

earth element is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(8) Generate the 1st precipitate that contains aluminum, Ce, and Zr from the solution containing aluminum, Ce, and Zr, and generate the 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum.

[0120]It is [ 2nd ] under precipitate and, in addition to the conditions of (1), aluminum:rare earth element is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(9) Generate the 1st precipitate that contains aluminum, Zr, and Ti from the solution containing aluminum, Zr, and Ti, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum from the solution containing aluminum.

[0121]aluminum:Zr+Ti under 1st precipitate. It is 0.1:1-19:1, and Zr:Ti is. 0.9 : 0.1-0.2 : The range of 0.8 is preferred and 1:1-10:1, and Zr:Ti has [ the range of 0.75:0.25 to 0.35:0.65 ] more preferred aluminum:Zr+Ti. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 6:1-1:17 has the 2nd preferred precipitate -- the range of 3.5:1-1:9 is more preferred.

(10) Generate the 1st precipitate that contains aluminum from the solution containing aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum, Zr, and Ti from the solution containing aluminum, Zr, and Ti.

[0122]aluminum:Zr+Ti under 2nd precipitate. It is 0.1:1-19:1, and Zr:Ti is. 0.9 : 0.1-0.2 : The range of 0.8 is preferred and 1:1-10:1, and Zr:Ti has [ the range of 0.75:0.25 to 0.35:0.65 ] more preferred aluminum:Zr+Ti. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 6:1-1:17 has the 2nd preferred precipitate -- the range of 3.5:1-1:9 is more preferred.

(11) Generate the 1st precipitate that contains aluminum, Zr, and Ti from the solution containing aluminum, Zr, and Ti, and generate the 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum.

[0123]It is [ 2nd ] under precipitate and, in addition to the conditions of (9), aluminum:rare earth element is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(12) Generate the 1st precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum, Zr, and Ti from the solution containing aluminum, Zr, and Ti.

[0124]It is [ 1st ] under precipitate and, in addition to the conditions of (10), aluminum:rare earth element is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(13) Generate the 1st precipitate that contains aluminum from the solution containing

aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce.

[0125]aluminum:Ce under 2nd precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 1:5-9:1 has the 2nd preferred precipitate -- 1 : The range of 2.5-5:1 is more preferred.

(14) Generate the 1st precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum from the solution containing aluminum.

[0126]aluminum:Ce under 1st precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the range of 1:5-9:1 has the 2nd preferred precipitate -- 1 : The range of 2.5-5:1 is more preferred.

(15) Generate the 1st precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce.

[0127]It is [ 1st ] under precipitate and, in addition to the conditions of (13), aluminum:rare earth element is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(16) Generate the 1st precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce, and generate the 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element, and aluminum from the solution containing a kind of a rare earth element, and aluminum.

[0128]It is [ 2nd ] under precipitate and, in addition to the conditions of (14), aluminum:rare earth element is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred.

(17) Generate the 1st precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce, and generate the 2nd precipitate that contains Zr and Y from the solution containing Zr and Y.

[0129]aluminum:Ce under 1st precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. Zr:Y under 2nd precipitate 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8 is preferred -- 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the 2nd precipitate -- 1 : The range of 0.5-1:4 is preferred, and the range of 1:1-1:2 is more preferred.

(18) Generate the 1st precipitate that contains Zr and Y from the solution containing Zr and Y, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce.

[0130]aluminum:Ce under 2nd precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. Zr:Y under 1st precipitate 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8

is preferred -- 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 2nd precipitate: -- the 1st precipitate -- 1 : The range of 0.5-1:4 is preferred, and the range of 1:1-1:2 is more preferred.

(19) Generate the 1st precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum, Zr, and Y from the solution containing aluminum, Zr, and Y.

[0131]aluminum:Ce under 1st precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. The range of 1:8-4:1 has preferred aluminum:Zr+Y under 2nd precipitate, and the range of 1:5-2:1 is more preferred. and Zr:Y 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8 is preferred -- 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the 2nd precipitate -- 1 : 0.6-1 : the range of 4.2 is preferred -- 1 : 1.2-1 : The range of 2.2 is more preferred.

(20) Generate the 1st precipitate that contains aluminum, Zr, and Y from the solution containing aluminum, Zr, and Y, and generate the 2nd precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce.

[0132]aluminum:Ce under 2nd precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. The range of 1:8-4:1 has preferred aluminum:Zr+Y under 1st precipitate, and the range of 1:5-2:1 is more preferred. and Zr:Y 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8 is preferred -- 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 2nd precipitate: -- the 1st precipitate -- 1 : 0.6-1 : the range of 4.2 is preferred -- 1 : 1.2-1 : The range of 2.2 is more preferred.

(21) Generate the 1st precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce, generate the 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element and aluminum excluding Y from the solution containing a kind of a rare earth element and aluminum except Y, and generate the 3rd precipitate that contains Zr and Y from the solution containing Zr and Y.

[0133]aluminum:Ce under 1st precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. aluminum under 2nd precipitate -- aluminum under 1st precipitate it is preferred that they are 0.1 to 10 times -- it is more preferred that they are 0.2 to 5 times. And the rare earth element except aluminum and Y under 2nd precipitate is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred. and Zr:Y under 3rd precipitate 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8 is preferred -- 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the 3rd precipitate -- 1 : The range of 0.5-1:4 is preferred, and the range of 1:1-1:2 is more preferred.

(22) Generate the 1st precipitate that contains Zr and Y from the solution containing Zr and Y, generate the 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element and aluminum excluding Y from the solution containing a kind of a rare earth element and aluminum except Y, and generate the 3rd precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce.

[0134]aluminum:Ce under 3rd precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. aluminum under 2nd precipitate -- aluminum under 3rd precipitate it is preferred that they are 0.1 to 10 times -- it is more preferred that they are 0.2 to 5 times. And the rare earth element except aluminum and Y under 2nd precipitate is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred. and Zr:Y under 1st precipitate 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8 is preferred -- 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 3rd precipitate: -- the 1st precipitate -- 1 : The range of 0.5-1:4 is preferred, and the range of 1:1-1:2 is more preferred.

(23) The 1st precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce is generated, The 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element and aluminum excluding Y from the solution containing a kind of a rare earth element and aluminum except Y is generated, and the 3rd precipitate that contains aluminum, Zr, and Y from the solution containing aluminum, Zr, and Y is generated.

[0135]aluminum:Ce under 1st precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. aluminum under 2nd precipitate -- aluminum under 1st precipitate it is preferred that they are 0.1 to 10 times -- it is more preferred that they are 0.2 to 5 times. And the rare earth element except aluminum and Y under 2nd precipitate is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred. And the range of 1:8-4:1 has preferred aluminum:Zr+Y under 3rd precipitate, and the range of 1:5-2:1 is more preferred. and Zr:Y 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8 is preferred - - 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 1st precipitate: -- the 3rd precipitate -- 1 : The range of 0.5-1:4 is preferred, and the range of 1:1-1:2 is more preferred.

(24) The 1st precipitate that contains aluminum, Zr, and Y from the solution containing aluminum, Zr, and Y is generated, The 2nd precipitate containing a kind of a rare earth element and aluminum excluding Y from the solution containing a kind of a rare earth element and aluminum except Y is generated, and the 3rd precipitate that contains aluminum and Ce from the solution containing aluminum and Ce is generated.

[0136]aluminum:Ce under 3rd precipitate is 1. : The range of 0.5-1:10 is preferred, and the range of 1:1-1:5 is more preferred. aluminum under 2nd precipitate -- aluminum under 3rd precipitate it is preferred that they are 0.1 to 10 times -- it is more preferred that they are 0.2 to 5 times. And the rare earth element except aluminum and Y under 2nd precipitate is 1. : 0.005-1 : The range of 0.1 is preferred and it is 1. : The range of 0.008 to 1:0.05 is more preferred. And the range of 1:8-4:1 has preferred aluminum:Zr+Y under 1st precipitate, and the range of 1:5-2:1 is more preferred. and Zr:Y 0.8 : 0.2-0.2 : the range of 0.8 is preferred - - 0.7 : 0.3-0.3 : The range of 0.7 is more preferred. writing in the total amount of a metallic element furthermore -- 3rd precipitate: -- the 1st precipitate -- 1 : The range of 0.5-1:4 is preferred, and the range of 1:1-1:2 is more preferred.

[0137]In one manufacturing method of this invention, the acid-base solution of two or more

sorts of metal is prepared, respectively, Each acid-base solution and alkali solution are mixed, precipitate is formed, respectively, maturation treatment is performed in the state where water fully exists in the suspended state voice which made carrier fluid the solution which contains water or water for at least one of the precipitate of each, or a system, and the sediment which mixed those precipitate is calcinated. The multiple oxide of this invention can be manufactured also by this method.

[0138]Furthermore by another manufacturing method of this invention, the acid-base solution of two or more sorts of metal is prepared, respectively, Mix a kind of acid-base solution and alkali solution before long, and precipitate is formed, In the suspended state voice which made carrier fluid the solution which contains water or water for at least one of the precipitate, or a system, maturation treatment is performed in the state where water fully exists, the remaining acid-base solutions are added after that, precipitate is formed further, and the sediment subsequently obtained is calcinated. The multiple oxide of this invention can be manufactured also by this method.

[0139]Furthermore by the manufacturing method of another this invention, the acid-base solution of two or more sorts of metal is prepared, respectively, Mix a kind of acid-base solution and alkali solution before long at least, and precipitate is formed, Maturation treatment is performed in the state where water fully exists in the suspended state voice which made carrier fluid the solution which contains water or water for at least one of the precipitate, or a system, The remaining acid-base solutions are added after that, precipitate is formed further, and the sediment obtained after performing maturation treatment in the state where water fully exists in the suspended state voice which made carrier fluid the solution containing water or water, or a system is calcinated.

[0140]Namely, in the multiple oxide obtained by the manufacturing method of this invention. In the floc which a primary particle condenses and generates, distribution of a metallic element will differ by the center section and a surface portion, and the multiple oxide of this invention mentioned above by choosing the acid-base kind to be used appropriately can be manufactured easily.

[0141]Especially if it has the solubility to the water or alcohol needed as acid chloride, there will be no restriction, but a nitrate is used especially preferably. As an alkali solution, the solution and the alcohol solution which dissolved ammonia, ammonium carbonate, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, etc. can be used. Especially ammonia and ammonium carbonate that vaporize at the time of calcination are preferred. As for the pH of an alkali solution, it is more preferred that it is eight or more.

[0142]There are various regulating methods in the precipitation method of precipitate, and after adjusting the method of adding in an instant and strong-agitating an ammonia solution etc., and pH in which an oxide precursor begins to precipitate by adding hydrogen peroxide etc., there are a method of depositing precipitate with an ammonia solution etc., etc. Time which it takes when making an ammonia solution etc. neutralize is lengthened enough, and there are a method of neutralizing in 10 minutes or more preferably, the method of adding

buffer solution which is neutralized gradually or is maintained at predetermined pH while monitoring pH, etc.

[0143]In the process in which precipitate is generated, it is desirable to always agitate with the shear rate more than a 1000-/second. Minuteness making of the particle diameter of the oxide precursor which this generates can be carried out, and the particle diameter of floc can be made smaller. As for the particle diameter of an oxide precursor, it is desirable to be referred to as 3 micrometers or less. If particle diameter becomes larger than this, the particle diameter of the floc to generate will become large too much, and activity will fall due to the fall of specific surface area.

[0144]In order to add an acid-base solution, it is preferred to add an acid-base solution at once. The particle diameter of precipitate particles can be made more detailed by this, and the floc which a multiple oxide or solid solution particles of 50 nm or less condensed can be manufactured easily. And in order to carry out consecutive addition, it can carry out in two or more two or more-step steps, and a gradual maximum in particular is not regulated.

[0145]And it is still more desirable to perform maturation treatment which warms a sediment in the state where water fully exists in the suspended state voice which made carrier fluid the solution containing water or water, or a system. By this, although the mechanism is unknown, average diameter . The multiple oxide in which the mean particle diameter which distributed most particles which the particles which the particles and average diameter of an A phase of 100 nm or less become from the particles of a B phase of 30 nm or less, and become from an A phase have 5-20-nm fine pores by narrow pore distribution among particles, and consist of B phases in fine pores consists of floc of 20 micrometers or less is obtained.

[0146]Maturation treatment is in the state where moisture fully exists in a system, it can be heated in pressure-proofing of autoclave etc., and a heat-resistant container the whole solution including precipitate, can be performed, and can be performed by evaporating a solvent and calcinating it after that. Or the sediment which was carried out as for the \*\* exception may be calcinated under existence of a steam. In this case, calcinating in saturated steam atmosphere is preferred.

[0147]When the above-mentioned maturation treatment is performed, while the dissolution and a re-deposit are promoted by the heat of warming, growth of particles arises. In this case, it is desirable to neutralize by the base more than the equivalent which can neutralize acid-base all. While an oxide precursor ripes to homogeneity more by this and fine pores are formed effectively, dissolution of a  $ZrO_2$ - $TiO_2$  solid solution etc. is promoted further, for example.

[0148]this maturation treatment -- beyond a room temperature -- desirable -- it is 100 to 200 \*\* -- further -- desirable -- It is desirable to carry out at 100 to 150 \*\*. In warming below 100 \*\*, the facilitatory effect of aging becomes it is small and huge [ the time which aging takes ]. Again In a temperature higher than 200 \*\*, the synthesizer unit which can bear 10 atmospheres or more is needed, and facility cost becomes high.

[0149]In the above-mentioned manufacturing method, the sediment of precipitate which a kind riped at least and was mixed with other precipitate is calcinated. The particles of the above-mentioned A phase are formed from the ripe precipitate. In another manufacturing method of this invention, at least one of the precipitate generated with a coprecipitation method one by one ripes. Thereby, the particles of an A phase are formed from the precipitate.

[0150]It is desirable to be calcinated at the obtained precipitate and 300 to 900 \*\*. Calcination temperature. When an elevated-temperature durability test is done as a catalyst as it is less than 300 \*\*, it is easy to produce the grain growth of catalyst metal, and sulfur poisoning-proof nature also falls. Calcination temperature. If it exceeds 900 \*\*, specific surface area may fall remarkably and is not preferred.

[0151]And by supporting catalyst metal to the multiple oxide of this invention, the catalyst for emission gas purification of this invention is acquired. The catalyst of this invention is applicable to purification of the exhaust gas from a gasoline engine, a diesel power plant, or a gas engine (GHP), for example. If  $\text{NO}_x$  occlusion material is further supported to a multiple oxide in addition to catalyst metal, it can be considered as a  $\text{NO}_x$  occlusion reduction type catalyst. According to such a  $\text{NO}_x$  occlusion reduction type catalyst, it excels in sulfur poisoning-proof nature extremely.

[0152]As a  $\text{NO}_x$  occlusion material in the case of supporting  $\text{NO}_x$  occlusion material, it is at least one sort chosen from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth element, and is chosen out of Li, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ce, and Pr -- a kind is desirable at least.  $\text{NO}_x$  occlusion ability of an alkaline metal in a pyrosphere is high, and since  $\text{NO}_x$  occlusion ability in a low temperature region is high, alkaline-earth metals are good for using both together to use K and Ba together especially preferably. This  $\text{NO}_x$  occlusion material is supported with the state of salts, such as carbonate, or an oxide, hydroxide, etc.

[0153]The holding amount of  $\text{NO}_x$  occlusion material is per 1 l. of catalysts. It is desirable to support 0.1-1.2 mol. If there are too many holding amounts of  $\text{NO}_x$  occlusion material, the phenomenon in which the precious metals are covered with  $\text{NO}_x$  occlusion material will arise, and  $\text{NO}_x$  purification activity will come to fall.

[0154]What is necessary is just to back-support catalyst metal to the multiple oxide of this invention obtained by the above-mentioned manufacturing method, in order to manufacture the catalyst for emission gas purification of this invention. If catalyst metal is included in a kind like the manufacturing method of the catalyst for emission gas purification of this invention even if there is little metaled acid-base solution, catalyst metal can be made to support simultaneously with manufacture of a multiple oxide. Catalyst metal can be included in solution in the state of water soluble compounds, such as a nitrate and a complex.

[0155] And according to such a manufacturing method, the sediment in the state where catalyst metal was incorporated into precipitate generates, and the catalyst particle by which catalyst metal was contained in the floc of a multiple oxide by calcinating it is obtained. Therefore, since it is in the state where catalyst metal existed uniformly by the high dispersion state in the catalyst particle, and the catalyst metallic particle was enclosed by oxide particles, while activity improves, grain growth is also controlled further.

[0156]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely. It sets to the following statements -- the statement connected with hyphens, such as  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , means a multiple oxide or a solid solution.

(1) The presentation of the solution used for manufacturing the multiple oxide powder used for the catalyst examples 1-7 for emission gas purification and the comparative examples 1-2 which made the carrier aluminum, Ce, Zr, and La system multiple oxide powder is shown in Table 1.

[0157]

[Table 1]

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Ce	Zr	La	Al	Ce	Zr	La
実施例 1	1	1	1	—	8.4	—	—	0.12
実施例 2	8.4	—	—	0.12	1	1	1	—
実施例 3	—	1	1	—	9.4	—	—	0.12
実施例 4	9.4	—	—	0.12	—	1	1	—
実施例 5	0.5	1	1	—	8.9	—	—	0.12
実施例 6	2	1	1	—	7.4	—	—	0.12
実施例 7	3	1	1	—	6.4	—	—	0.12
実施例 8	1	1	1	—	8.4	—	—	—
実施例 9	8.4	—	—	—	1	1	1	—
実施例 10	8.4	—	—	—	—	1	1	—
実施例 11	—	1	1	—	9.4	—	—	—
比較例 1	9.4	1	1	0.12	—	—	—	—
比較例 2	9.4	1	1	—	—	—	—	—

[0158] (Example 1) Aluminium nitrate 9 hydrate 1.0 mol and cerium nitrate 6 hydrate 1.0 mol, It is pure water about 1.0 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and the 124 g hydrogen peroxide solution ( 1.1-mol content as  $\text{H}_2\text{O}_2$  ) of 30 % of the weight of

concentration. It dissolved in 2500-cm<sup>3</sup> and the solution A was prepared.

[0159] On the other hand, it is aluminium nitrate 9 hydrate. It is [ 8.4 mol and ] pure water about 0.12 mol of lanthanum nitrate 6 hydrates. It dissolved in 2500-cm<sup>3</sup> and the solution B was prepared.

[0160] Quantity which can furthermore neutralize all the nitric acid roots Neutralization solution which contains  $\text{NH}_3$  of a mol 1.2 times It 2500 cm<sup>-3</sup>-prepared.

[0161] The solution A was added having put the whole quantity of neutralization solution into the reaction vessel, and agitating by the mechanical stirrer and a homogenizer, and as it is, after 1-hour churning, the solution B was added and it agitated for further 1 hour. According to the homogenizer, it is agitated with the shear rate more than a 1000/second. The

obtained sediment (oxide precursor) is filtered and washed and it is in the atmosphere. It dries at 300 \*\* for 3 hours, and is a pan. Temporary quenching was carried out at 500 \*\* for 1 hour. It is in the atmosphere about this temporary-quenching powder. It calcinated at 700 \*\* for 5 hours, it ground to median size D50\*\*10micrometer in the wet ball mill, and multiple oxide powder was prepared.

[0162]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, typical composition was consisted of the floc 1 with a particle diameter of about 10 micrometers as shown in drawing 1. The floc 1 mainly comprises three kinds of primary particles 10, 11, and 12 with a particle diameter of 10 nm or less. The primary particle 10 consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the primary particle 11 consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, and the primary particle 12 consists of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiple oxide. As shown also in drawing 1, many primary particles 11 to the inside of the floc 1 were distributed, and many primary particles 12 to the surface side of the floc 1 were distributed. The aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> primary particle 10 also exists in the inside.

[0163]And as a result of analysis by EPMA, the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 70-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 70-mol% of the total amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The internal amount of CeO<sub>2</sub> was 65-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>.

[0164]This multiple oxide powder 400 g, the aluminium nitrate 6 hydrate 42g, and quasi-boehmite 7.2 g and pure water 300 g was ground and mixed in the wet ball mill, and the median size D50=7micrometer slurry was prepared. this slurry -- honeycomb carrier substrate made from cordierite (400 cells / inch) a 200-g/L coat is carried out -- it calcinated for 1 hour at 600 \*\* after carrying out draught drying at 110 \*\*, and the coated layer was formed. Then, Pt and Rh were supported one by one using Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution and Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution, it calcinated in the atmosphere, and the catalyst was prepared. In Pt, a firing condition is. It is considered as 1 hour at 300 \*\*, and, in Rh, is. It could be 6 hours at 120 \*\*. Pt 1.5 g/L is supported and it is Rh. 0.3 g/L is supported.

[0165](Example 2) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 1.

[0166]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers like Example 1. and many primary particles to the surface side of floc which consist of the primary particle and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> which mainly consist of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are distributed -- many primary particles to the inside of floc which consist of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were distributed.

[0167]And as a result of analysis by EPMA, the amount of CeO<sub>2</sub> by the side of the surface

was 70-mol% of the total amount of  $\text{CeO}_2$ , and the internal amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  was 70-mol% of the total amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . The internal amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  was 70-mol% of the total amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$ .

[0168]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide.

[0169](Example 3) Cerium nitrate 6 hydrate 1.0 mol and oxy zirconium nitrate 2 hydrate It is pure water about 1.0 mol and the 124 g hydrogen peroxide solution ( 1.1-mol content as  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) of 30 % of the weight of concentration. It dissolved in 2500-cm $^3$  and the solution A was prepared.

[0170]Aluminium nitrate 9 hydrate 9.4 mol and 0.12 mol of lanthanum nitrate 6 hydrates were dissolved in 2500 cm of pure water $^3$ , and the solution B was prepared.

[0171]Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used this solution A and solution B. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers like Example 1. Floc comprised a primary particle with a particle diameter of 10 nm or less which mainly consists of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  from two kinds of primary particles, and a primary particle which consists of aluminum $_{2}\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ . and -- many primary particles which consist of aluminum $_{2}\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  are distributed on the surface of floc -- many primary particles to the inside of floc which consist of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  were distributed.

[0172]And as a result of analysis by EPMA, the amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  by the side of the surface was 80-mol% of the total amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$ , and the amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  by the side of the surface was 80-mol% of the total amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . The internal amount of  $\text{CeO}_2$  was 75-mol% of the total amount of  $\text{CeO}_2$ .

[0173]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide.

[0174](Example 4) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having prepared the solution A and the solution B of the presentation which are shown in Table 1 like Example 3, and having used them.

[0175]Although the presentation of this whole multiple oxide powder is the same as that of Example 3, when it observes by FE-TEM and analyzes by EPMA, many primary particles which consist of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  are distributed on the surface of floc -- many primary particles to the inside of floc which consist of aluminum $_{2}\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  were distributed.

[0176]And as a result of analysis by EPMA, the amount of  $\text{CeO}_2$  by the side of the surface was 75-mol% of the total amount of  $\text{CeO}_2$ , and the internal amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  was 75-mol% of the total amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . The internal amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  was 80-mol% of the total amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$ .

[0177]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide.

[0178](Examples 5-7) As shown in Table 1, except the aluminium nitrate concentration in the solution A and the solution B differing, multiple oxide powder was prepared like Example 1, and the catalyst was prepared like Example 1. When each multiple oxide powder was analyzed like Example 1, the composition was the same as that of Example 1 except the amounts of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the surface of floc and an inside differing, as shown in Table 1. All differ in distribution of the metallic element the surface and inside floc.

[0179](Example 8) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 1 not using the lanthanum nitrate.

[0180]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0181]And the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 65-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of analysis by EPMA. The internal amount of CeO<sub>2</sub> was 70-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>.

[0182]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0183](Example 9) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 1 not using the lanthanum nitrate.

[0184]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0185]And the internal amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 70-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of analysis by EPMA. The amount of CeO<sub>2</sub> by the side of the surface was 75-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>.

[0186]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0187](Example 10) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 1 not using the lanthanum nitrate.

[0188]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of a  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution, and a primary particle which consists of aluminum $_{2}\text{O}_3$ .  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  is mostly distributed in the surface side of floc -- aluminum $_{2}\text{O}_3$  was mostly distributed in the inside of the floc 1.

[0189]And the internal amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  was 80-mol% of the total amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  as a result of analysis by EPMA. The amount of  $\text{CeO}_2$  by the side of the surface was 75-mol% of the total amount of  $\text{CeO}_2$ .

[0190]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0191](Example 11) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 1 not using the lanthanum nitrate.

[0192]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , and a primary particle which consists of aluminum $_{2}\text{O}_3$ .  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  is mostly distributed in the inside of floc -- aluminum $_{2}\text{O}_3$  was mostly distributed in the surface side of floc.

[0193]And the amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  by the side of the surface was 80-mol% of the total amount of aluminum $_{2}\text{O}_3$  as a result of analysis by EPMA. The internal amount of  $\text{CeO}_2$  was 70-mol% of the total amount of  $\text{CeO}_2$ .

[0194]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0195](Comparative example 1) Aluminium nitrate 9 hydrate 4.7 mol and 1.0 mol of cerium nitrate 6 hydrates, Oxy zirconium nitrate 2 hydrate 1.0 mol, and 0.12 mol of lanthanum nitrate 6 hydrates and 124 g of hydrogen peroxide solution ( 1.1-mol content as  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) of 30

% of the weight of concentration were dissolved in 1400 cm of pure water<sup>3</sup>, and the solution A was prepared.

[0196]Quantity which can furthermore neutralize all the nitric acid roots  $\text{NH}_3$  of a mol is included 1.2 times. The solution of 2000-cm<sup>3</sup> was prepared.

[0197]Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having added the solution A, having put the neutralization solution whole quantity into the reaction vessel, and agitating by the mechanical stirrer and a homogenizer.

[0198]This multiple oxide powder consists typical composition of the floc 2 with a particle diameter of about 10 micrometers, as shown in drawing 2. when this multiple oxide powder

is observed by FE-TEM and it analyzes by EPMA, it is shown in drawing 2 -- as -- the floc 2 -- the particle diameter of 10 nm or less -- four kinds of primary particles 20, 21, 22, and 23 distribute almost uniformly, and are mainly constituted. As for the primary particle 20, it consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the primary particle 21 consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, the primary particle 22 consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the primary particle 23 is. It consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. And the floc 2 had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA. As for slightly [ the quantity of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ], and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, most was dissolving to CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

[0199]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0200](Comparative example 2) Aluminium nitrate 9 hydrate 4.7 mol and 1.0 mol of cerium nitrate 6 hydrates, Oxy zirconium nitrate 2 hydrate It is pure water about 1.0 mol and the 124 g hydrogen peroxide solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) of 30 % of the weight of concentration. It dissolved in 5000-cm<sup>3</sup> and the solution A was prepared.

[0201]Quantity which can furthermore neutralize all the nitric acid roots NH<sub>3</sub> of a mol is included 1.2 times. The solution of 2000-cm<sup>3</sup> was prepared.

[0202]Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having added the solution A, having put the neutralization solution whole quantity into the reaction vessel, and agitating by the mechanical stirrer and a homogenizer.

[0203]This multiple oxide powder consists of floc with a particle diameter of about 10 micrometers like the comparative example 1. When this multiple oxide powder is observed by FE-TEM and it analyzes by EPMA, as the Lord who consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a particle diameter of 10 nm-or less and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, two kinds of primary particles distribute almost uniformly, and floc is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0204]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

(2) The presentation of the solution used for manufacturing the multiple oxide powder used for the catalyst examples 12-15 for emission gas purification and the comparative examples 3-4 which made the carrier aluminum, Zr, Ti, and La system multiple oxide powder is shown in Table 2.

[0205]

[Table 2]

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Zr	La	Ti	Al	Zr	La	Ti
実施例12	1	0.8	—	0.4	3.7	—	—	—
実施例13	3.7	—	—	—	1	0.8	—	0.4
実施例14	1	0.6	—	0.4	3.7	—	0.06	—
実施例15	3.7	—	0.06	—	1	0.6	—	0.4
比較例3	4.7	0.8	—	0.4	—	—	—	—
比較例4	4.7	0.8	0.06	0.4	—	—	—	—

[0206](Example 12) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 2, using a titanium tetrachloride solution as a Ti source.

[0207]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises four kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of  $ZrO_2\text{-}TiO_2$ . It comprises a primary particle which consists of  $Al_2O_3$ , a primary particle which consists of  $ZrO_2$ , and a primary particle which consists of  $TiO_2$ . Many primary particles to the inside of floc which consist of  $ZrO_2\text{-}TiO_2$  and  $ZrO_2$ , and  $TiO_2$  were distributed, and  $Al_2O_3$  was mostly distributed in the surface side of floc.

[0208]And the amount of  $Al_2O_3$  by the side of the surface was 60-mol% of the total amount of  $Al_2O_3$  as a result of analysis by EPMA. The internal amount of  $TiO_2$  was 65-mol% of the total amount of  $TiO_2$ .

[0209]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0210](Example 13) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 2, using a titanium tetrachloride solution as a Ti source.

[0211]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. The same particle diameter less or equal of 10 nm as Example 12 is mainly concerned with floc, and it comprises four kinds of primary particles, many primary particles to the surface side of floc which consist of  $ZrO_2\text{-}TiO_2$  and  $ZrO_2$ , and  $TiO_2$  are distributed --  $Al_2O_3$  was mostly distributed in the inside of floc.

[0212]And the amount of  $TiO_2$  by the side of the surface was 70-mol% of the total amount of  $TiO_2$  as a result of analysis by EPMA. The internal amount of  $Al_2O_3$  was 70-mol% of the total amount of  $Al_2O_3$ .

[0213]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0214](Example 14) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 2, using a titanium tetrachloride solution as a Ti source.

[0215]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises five kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of  $ZrO_2\text{-}TiO_2$ . It comprises a primary particle which consists of  $Al_2O_3\text{-}La_2O_3$ , a primary particle which consists of

aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a primary particle which consists of TiO<sub>2</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>. ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> were mostly distributed in the inside of floc, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0216]And the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 60-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of analysis by EPMA. moreover -- the amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface is 60-mol% of the total amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- the internal amount of TiO<sub>2</sub> -- a total -- it was 70-mol% of the amount of TiO<sub>2</sub>.

[0217]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0218](Example 15) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 2, using a titanium tetrachloride solution as a Ti source.

[0219]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises five kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. It comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a primary particle which consists of TiO<sub>2</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>. ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0220]And the amount of TiO<sub>2</sub> by the side of the surface was 65-mol% of the total amount of TiO<sub>2</sub> as a result of analysis by EPMA. The internal amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 60-mol% of the total amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the internal amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 60-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0221]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0222](Comparative example 3) Multiple oxide powder was prepared like the comparative example 1 except having used the solution A of the presentation shown in Table 2, using a titanium tetrachloride solution as a Ti source.

[0223]This multiple oxide powder consists of floc with a particle diameter of about 10 micrometers like the comparative example 1. When this multiple oxide powder is observed by FE-TEM and it analyzes by EPMA, the same particle diameter less or equal of 10 nm as Example 12 mainly distributes almost uniformly [ four kinds of primary particles ], and floc is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0224]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0225](Comparative example 4) Multiple oxide powder was prepared like the comparative

example 1 except having used the solution A of the presentation shown in Table 2, using a titanium tetrachloride solution as a Ti source.

[0226]This multiple oxide powder consists of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. The place which observed this multiple oxide powder by FE-TEM, and was analyzed by EPMA, Floc The primary particle with a particle diameter of 10 nm or less which mainly consists of  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  from five kinds of primary particles, The primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $La_2O_3$ , the primary particle which consists of TiO<sub>2</sub>, and the primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub> distribute almost uniformly, and is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0227]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

(3) The presentation of the solution used for manufacturing the multiple oxide powder used for the catalyst examples 16-19 for emission gas purification and the comparative examples 5-6 which made the carrier aluminum, Ce, and La system multiple oxide powder is shown in Table 3.

[0228]

[Table 3]

	含まれる金属元素とモル比					
	水溶液A			水溶液B		
	Al	Ce	La	Al	Ce	La
実施例16	1	5	—	1	—	0.03
実施例17	1	—	0.03	1	5	—
実施例18	1	5	—	1	—	—
実施例19	1	—	—	1	5	—
比較例5	2	5	0.03	—	—	—
比較例6	2	5	—	—	—	—

[0229](Example 16) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 3.

[0230]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises three kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $La_2O_3$  multiple oxide, a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $La_2O_3$  was mostly distributed in the surface side of floc.

[0231]and -- the amount of  $La_2O_3$  by the side of the surface is 60-mol% of the total amount of  $La_2O_3$  as a result of analysis by EPMA -- the internal amount of CeO<sub>2</sub> -- a total -- it was 70-mol% of the amount of CeO<sub>2</sub>.

[0232]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0233](Example 17) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 3.

[0234]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises three kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiple oxide, a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0235]and -- the internal amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 60-mol% of the total amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of analysis by EPMA -- the amount of CeO<sub>2</sub> by the side of the surface -- a total -- it was 70-mol% of the amount of CeO<sub>2</sub>.

[0236]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0237](Example 18) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 3.

[0238]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0239]and -- the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface is 65-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of analysis by EPMA -- the internal amount of CeO<sub>2</sub> -- a total -- it was 65-mol% of the amount of CeO<sub>2</sub>.

[0240]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0241](Example 19) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 3.

[0242]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0243]and -- the internal amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 60-mol% of the total amount of

aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of analysis by EPMA -- the amount of CeO<sub>2</sub> by the side of the surface -- a total -- it was 60-mol% of the amount of CeO<sub>2</sub>.

[0244]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0245](Comparative example 5) Multiple oxide powder was prepared like the comparative example 1 except having used the solution A of the presentation shown in Table 3. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. Floc The primary particle with a particle diameter of 10 nm or less which mainly comprises four kinds of primary particles, and consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, The primary particle which consists of

CeO<sub>2</sub>, the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distribute almost uniformly, and is constituted. And floc had

become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0246]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0247](Comparative example 6) Multiple oxide powder was prepared like the comparative example 1 except having used the solution A of the presentation shown in Table 3. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>

distribute almost uniformly, and is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0248]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

(4) The presentation of the solution used for manufacturing the multiple oxide powder used for the catalyst examples 20-27 for aluminum, Ce, Zr, and the emission gas purification that made multiple oxide powder the carrier, and the comparative examples 7-8 is shown in Table 4 Y system.

[0249]

[Table 4]

	含まれる金属元素とモル比														
	水溶液A					水溶液B				水溶液C					
	Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y
実施例20	0.4	1	—	—	—	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—	—
実施例21	—	—	0.6	—	0.4	1	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例22	0.2	1	—	—	—	0.2	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—
実施例23	0.2	—	0.6	—	0.4	0.2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例24	0.2	1	—	—	—	0.2	—	—	0.01	—	—	—	0.6	—	0.4
実施例25	—	—	0.6	—	0.4	0.2	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
実施例26	0.2	1	—	—	—	0.1	—	—	0.01	—	0.1	—	0.6	—	0.4
実施例27	0.5	—	0.6	—	0.4	0.1	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
比較例7	0.4	1	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例8	0.4	1	0.6	0.01	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0250](Example 20) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 4, using nitric

acid yttrium 6 hydrate as a source of Y. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises four kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It comprises a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0251]And as a result of analysis by EPMA, the internal amount of CeO<sub>2</sub> was 65-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>, and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 65-mol% of the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0252]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0253](Example 21) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 4, using nitric acid yttrium 6 hydrate as a source of Y. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises four kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It comprises a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0254]And as a result of analysis by EPMA, the amount of CeO<sub>2</sub> by the side of the surface was 70-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>, and the internal amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 65-mol% of the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0255]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0256](Example 22) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 4, using nitric acid yttrium 6 hydrate as a source of Y. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises four kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It comprises a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0257]And as a result of analysis by EPMA, the internal amount of CeO<sub>2</sub> was 65-mol% of

the total amount of  $\text{CeO}_2$ , and the amount of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  by the side of the surface was 60-mol% of the total amount of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

[0258]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0259](Example 23) Multiple oxide powder was prepared like Example 1 except having used the solution A and the solution B of the presentation shown in Table 4, using nitric acid yttrium 6 hydrate as a source of Y. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises four kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub> $\text{O}_3$ . It comprises a primary particle which consists of  $\text{CeO}_2$ , a primary particle which consists of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ , and a primary particle which consists of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ .  $\text{CeO}_2$  is mostly distributed in the surface side of floc --  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  was mostly distributed in the inside of floc.

[0260]And as a result of analysis by EPMA, the amount of  $\text{CeO}_2$  by the side of the surface was 65-mol% of the total amount of  $\text{CeO}_2$ , and the internal amount of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  was 70-mol% of the total amount of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

[0261]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0262](Example 24) Aluminium nitrate 9 hydrate It is pure water about 0.2 mol, and 1 mol of cerium nitrate 6 hydrates and the 124 g hydrogen peroxide solution ( 1.1-mol content as  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) of 30 % of the weight of concentration. It dissolved in 1500-cm<sup>3</sup> and the solution A was prepared.

[0263]Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and 0.01 mol of lanthanum nitrate 6 hydrates were dissolved in 500 cm of pure water<sup>3</sup>, and the solution B was prepared.

[0264]Oxy zirconium nitrate 2 hydrate 0.6 mol and nitric acid yttrium It is pure water about 0.4 mol. It dissolved in 1000-cm<sup>3</sup> and the solution C was prepared.

[0265]Quantity which can furthermore neutralize all the nitric acid roots Neutralization solution which contains  $\text{NH}_3$  of a mol 1.2 times It 1000 cm<sup>-3</sup>-prepared.

[0266]The solution A was added having put the whole quantity of neutralization solution into the reaction vessel, and agitating by the mechanical stirrer and a homogenizer, and as it is, after 1-hour churning, after 1 more hour churning, the solution B was added, the solution C was added and it agitated for further 1 hour. The obtained sediment (oxide precursor) is filtered and washed and it is in the atmosphere. It dries at 300 \*\* for 3 hours, and is a pan. Temporary quenching was carried out at 500 \*\* for 1 hour. It is in the atmosphere about this temporary-quenching powder. It calcinated at 700 \*\* for 5 hours, it ground to median size D50\*\*10micrometer in the wet ball mill, and multiple oxide powder was prepared.

[0267]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers.

floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises five kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It comprises a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0268]And as a result of analysis by EPMA, the internal amount of CeO<sub>2</sub> was 70-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>, and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 70-mol% of the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0269]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0270](Example 25) Multiple oxide powder was prepared like Example 24 except having used the solution A, the solution B, and the solution C of the presentation which are shown in Table 4. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers.  
floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises five kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It comprises a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0271]And as a result of analysis by EPMA, the amount of CeO<sub>2</sub> by the side of the surface was 65-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>, and the internal amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 65-mol% of the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0272]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0273](Example 26) Multiple oxide powder was prepared like Example 24 except having used the solution A, the solution B, and the solution C of the presentation which are shown in Table 4. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers.  
floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises five kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It comprises a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0274]And as a result of analysis by EPMA, the internal amount of CeO<sub>2</sub> was 70-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>, and the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 65-mol% of the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0275]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0276](Example 27) Multiple oxide powder was prepared like Example 24 except having used the solution A, the solution B, and the solution C of the presentation which are shown in Table 4. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises five kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It comprises a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0277]And as a result of analysis by EPMA, the amount of CeO<sub>2</sub> by the side of the surface was 70-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>, and the internal amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 60-mol% of the total amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0278]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0279](Comparative example 7) Multiple oxide powder was prepared like the comparative example 1 except having used the solution A of the presentation shown in Table 4. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. The primary particle with a particle diameter of 10 nm or less which mainly comprises two kinds of primary particles, and consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distribute almost uniformly, and floc is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0280]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0281](Comparative example 8) Multiple oxide powder was prepared like the comparative example 1 except having used the solution A of the presentation shown in Table 4. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- with the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distributes almost uniformly, and is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of

analysis by EPMA.

[0282]The catalyst was prepared like Example 1 using this multiple oxide powder.

[0283]<An examination and evaluation> Each catalyst It started in the test piece shape (20 mm in diameter, and 41 mm in length) of 35-cm<sup>3</sup>, and the durability test which circulates model gas was done, respectively.

[0284]About the catalyst of Examples 1-11 and the comparative examples 1-2, the durability test of 10 hours was done at 1050 \*\*, passing by turns the model gas shown in Table 5 every 10 seconds on the conditions shown in Table 5.

[0285]

[Table 5]

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	3	残部	10	20

[0286]While passing by turns the model gas shown in Table 6 every 10 seconds on the conditions shown in Table 6 about the catalyst of Examples 12-15 and the comparative examples 3-4 The durability test held at 800 \*\* for 5 hours was done.

[0287]

[Table 6]

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	200	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	200	3	残部	10	20

[0288]While passing by turns the model gas shown in Table 5 every 10 seconds on the conditions shown in Table 5 about the catalyst of Examples 16-19 and the comparative examples 5-6 The durability test held at 800 \*\* for 5 hours was done.

[0289]While passing the model gas shown in Table 7 on the conditions shown in Table 7 about the catalyst of Examples 20-27 and the comparative examples 7-8 The durability test held at 800 \*\* for 5 hours was done.

[0290]

[Table 7]

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	流量 (L/min)
Lean	1	4	3	3	残部	20

[0291]Arrange each catalyst after a durability test to an ordinary pressure fixed-bed circulation type catalyst evaluation system, and the model gas shown in Table 8 about the catalyst of Examples 1-19 and the comparative examples 1-6 is circulated by turns for every second on the conditions shown in Table 8, The model gas shown in Table 9 about the catalyst of Examples 20-27 and the comparative examples 7-8 is circulated on the conditions shown in Table 9, and it is each. From 100 \*\* Temperature up was carried out the speed for 10 \*\*/to 400 \*\*.

[0292]

[Table 8]

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	2	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	1	20
Lean	1	0.1	0.16	1.325	3	3	残部	1	20

[0293]

[Table 9]

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	流量 (L/min)
Lean	1	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	20

[0294] And the purifying rate of HC at the time of temperature up, CO, and NO<sub>x</sub> was continuously measured about each catalyst, and temperature (50% purification temperature) when each was purified 50% was searched for, respectively. The result of the HC50% purification temperature which was the clearest in the difference of activity is shown in Table 10 before long.

[0295] The BET specific surface area of the coated layer before and behind a durability test is measured about each catalyst, and the result is combined with Table 10 and shown. In Table 10, "Fresh" shows durability test before and "Aged" shows the durability test back.

[0296]

[Table 10]

複合酸化物粉末を構成する金属元素	BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)		HC-50% 浄化温度(°C)
	Fresh	Aged	
実施例 1 Al, Ce, Zr, La	150	78	244
実施例 2 Al, Ce, Zr, La	155	83	261
実施例 3 Al, Ce, Zr, La	148	79	266
実施例 4 Al, Ce, Zr, La	145	79	261
実施例 5 Al, Ce, Zr, La	150	76	241
実施例 6 Al, Ce, Zr, La	147	75	248
実施例 7 Al, Ce, Zr, La	145	72	250
実施例 8 Al, Ce, Zr	151	72	258
実施例 9 Al, Ce, Zr	153	76	262
実施例10 Al, Ce, Zr	156	75	268
実施例11 Al, Ce, Zr	152	71	263
比較例 1 Al, Ce, Zr, La	140	65	272
比較例 2 Al, Ce, Zr	170	65	270
実施例12 Al, Zr, Ti	145	84	237
実施例13 Al, Zr, Ti	148	83	239
実施例14 Al, Zr, Ti, La	160	87	232
実施例15 Al, Zr, Ti, La	157	88	235
比較例 3 Al, Zr, Ti	156	72	245
比較例 4 Al, Zr, Ti, La	152	75	244
実施例16 Al, Ce, La	81	52	205
実施例17 Al, Ce, La	85	58	210
実施例18 Al, Ce	80	50	212
実施例19 Al, Ce	82	51	214
比較例 5 Al, Ce, La	71	40	218
比較例 6 Al, Ce	70	39	217
実施例20 Al, Ce, Zr, Y	130	56	207
実施例21 Al, Ce, Zr, Y	120	52	206
実施例22 Al, Ce, Zr, Y	122	55	204
実施例23 Al, Ce, Zr, Y	128	51	205
実施例24 Al, Ce, Zr, Y, La	135	62	203
実施例25 Al, Ce, Zr, Y, La	131	60	202
実施例26 Al, Ce, Zr, Y, La	128	63	200
実施例27 Al, Ce, Zr, Y, La	127	59	199
比較例 7 Al, Ce, Zr, Y	127	46	215
比較例 8 Al, Ce, Zr, Y, La	124	45	214

[0297]First, from comparison of Example 1 and the comparative example 1, although the carrier of the catalyst of Example 1 is the same presentation as the carrier of the catalyst of the comparative example 1, The direction of Example 1 shows the heat resistance in which the fall degree of the specific surface area after durability is small very high, and, as a result, activity with it is maintained. [ a low HC50% purification temperature after durability and ] [ high ] This is an effect by originating in having manufactured the carrier of Example 1 with the coprecipitation method one by one, and  $\text{La}_2\text{O}_3$  mainly being contained in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0298]Even if it compares Example 2 with the comparative example 1, the direction of Example 2 has the high activity after durability, and it turns out that it is seldom influenced at an order of making it precipitating with a coprecipitation method one by one.

[0299]However, if Example 1 is compared with Example 2, Example 1 is superior to Example 2. By that is, the thing which you make it precipitate previously in a coprecipitation method from the solution containing aluminum, Ce, and Zr one by one, and is made to precipitate from the solution which contains aluminum and La after that. It turns out that it is more desirable to distribute many primary particles 12 to the surface side of the floc 1 which

consist of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiple oxide, and to distribute many primary particles 11 to the inside of the floc 1 which consist of a CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution.

[0300]The content of aluminum element in the solution A receives Ce/Zr=1/1 from comparison of Example 1, Example 3, and Examples 5-7. 0.5 or more are used and it turns out that it is desirable to make the remaining aluminum contain in the used solution B. It thinks because the quantity of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which dissolved selectively with this and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and whose heat resistance improved, and the quantity of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which intervenes in order to high-decentralize a CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution can be balanced.

[0301]And if Examples 8-11 are compared with the comparative example 2, Examples 8-11 show activity even with after [ high ] durability, and it is clear that this it is the effect which manufactured the carrier with the coprecipitation method one by one.

[0302]Next, if Example 13 is compared with the comparative example 3, the direction of Example 13 shows activity even with after [ high ] durability. It is clear that this it is the effect which manufactured the carrier with the coprecipitation method one by one, many ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions are distributed over the surface side of floc in Example 13, and it is thought in it that it is an effect resulting from sulfur poisoning having been controlled by this.

[0303]When Example 12 is compared with Example 14, the Example 14 of the activity after durability is higher, and this is the effect which contained La further in the solution B. That is, by making La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolve selectively to aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it is thought that it originates in the heat resistance of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> having improved and the fall of the sulfur poisoning-proof nature of a ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution having been prevented.

[0304]On the other hand, Example 16 excels the comparative example 5 in the activity after durability, and Example 18 excels the comparative example 6 in the activity after durability. It is clear that this it is the effect which manufactured the carrier with the coprecipitation method one by one, and in Example 16 and Example 18, since the surface concentration of CeO<sub>2</sub> became low since aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed over the surface side of floc, and degradation of Rh was controlled, it thinks.

[0305]From comparison of Examples 16-19, by making La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolve selectively to aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows that heat resistance is improving.

[0306]Examples 20-23 excel the comparative example 7 in the activity after durability, and Examples 24-27 excel the comparative example 8 in the activity after durability. It is clear that this it is the effect which manufactured the carrier with the coprecipitation method one by one, As opposed to three kinds of multiple oxides, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, existing individually in Examples 20-27, According to a comparative example, since CeO<sub>2</sub> is

dissolving to  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ , it is thought that activity is low.

[0307] And if Examples 20-23 are compared with Examples 24-27, it is distinct by making  $La_2O_3$  dissolve selectively to aluminum  $O_3$  that the activity after durability improves further.

[0308] Since Examples 20-23 have the almost equivalent activity after durability and Examples 24-27 also have the almost equivalent activity after durability, it turns out that an order in a coprecipitation method is not asked one by one.

(5) The presentation of the solution used for manufacturing the multiple oxide powder used for the catalyst examples 28-37 for emission gas purification and the comparative examples 9-10 of the two-layer structure is shown in Table 11.

[0309]

[Table 11]

	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Ce	Zr	La	Al	Ce	Zr	La
実施例28	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—
実施例29	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	0.01
実施例30	0.10	0.25	0.25	—	0.40	—	—	—
実施例31	0.40	0.25	0.25	—	0.10	—	—	—
実施例32	0.25	0.25	0.25	—	1.00	—	—	—
実施例33	0.25	0.25	0.25	—	2.00	—	—	—
実施例34	1.25	0.25	0.25	—	1.00	—	—	—
実施例35	2.00	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—
実施例36	0.25	—	—	—	0.25	0.25	0.25	—
実施例37	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—
比較例9	0.50	0.25	0.25	—	—	—	—	—
比較例10	0.50	0.25	0.25	0.01	—	—	—	—

[0310] (Example 28) As shown in Table 11, 0.25 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and hydrogen-peroxide-solution (0.275-mol content as  $H_2O_2$ )  $31cm^3$  of 30 % of the weight of concentration were dissolved in  $700 cm^3$  of pure water  $^3$ , and the solution A was prepared.

[0311] On the other hand, 0.25 mol of aluminium nitrate 9 hydrates were dissolved in  $500 cm^3$  of pure water  $^3$ , and the solution B was prepared.

[0312] Quantity which can furthermore neutralize all the nitric acid roots The solution which contains  $NH_3$  of a mol 1.2 times was  $500 cm^3$ -prepared, and this was made into the neutralized solution.

[0313] The solution A was added having put the whole quantity of the neutralized solution in the beaker, and agitating by the mechanical stirrer and a homogenizer, and as it is, after 1-hour churning, the solution B was added and it agitated for further 1 hour. The obtained sediment (oxide precursor) is filtered and washed, and it dries at  $300 ^{**}$  in the atmosphere for 3 hours, and is a pan. Temporary quenching was carried out at  $500 ^{**}$  for 1 hour. It is in the atmosphere about this temporary-quenching powder. It calcinated at  $700 ^{**}$  for 5 hours, it ground to median size D50\*\*10micrometer in the wet ball mill, and multiple oxide powder was prepared.

[0314]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0315]And as a result of analysis by EPMA, the internal amount of CeO<sub>2</sub> was 60-mol% of the total amount of CeO<sub>2</sub>, and the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the side of the surface was 60-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0316]This multiple oxide powder 200 g and activated alumina powder (specific surface area 190m<sup>2</sup>/g) 200 g, The aluminium nitrate 6 hydrate 42g and quasi-boehmite 7.2g and pure water 300 g was ground and mixed in the wet ball mill, and the median size D50=7micrometer slurry was prepared. this slurry -- honeycomb carrier substrate made from cordierite (400 cells / inch) a 160-g/L coat is carried out -- it calcinated for 1 hour at 600 \*\* after carrying out draught drying at 110 \*\*, and the coated layer was formed. The coat process was performed two or more times if needed.

[0317]Then, Pt is supported using Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution, and it is in the atmosphere. It calcinated at 300 \*\* for 1 hour, and the 1st catalyst bed was prepared. Pt 1.5 g/L is supported.

[0318]Next, theta-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (BET specific surface area75m<sup>2</sup>/g) is prepared, Rh is supported using nitric acid rhodium solution, and it is in the atmosphere. It calcinated at 300 \*\* for 1 hour. The holding amount of Rh receives the theta-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder 40g. It is 0.3g. This catalyst powder 100 g, the aluminium nitrate 6 hydrate 30g and quasi-boehmite of 5 g, and pure water 140 g was ground and mixed in the wet ball mill, and the median size D50=7micrometer slurry was prepared. the coat of this is carried out to the 1st catalyst bed surface -- it calcinated at 600 \*\* for 1 hour, and the 2nd catalyst bed was formed. Carrier substrate 1L per 40g of the 2nd catalyst bed was formed.

[0319](Example 29) As shown in Table 11, multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution B which dissolves 0.25 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, and 0.01 mol of lanthanum nitrate 6 hydrates in 500 cm of pure water<sup>3</sup>.

[0320]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0321]And the 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28.

[0322](Example 30) As shown in Table 11, 0.10 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, The solution A which dissolves hydrogen-peroxide-solution ( 0.275-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup> of 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and 30 % of the weight of concentration in 700 cm of pure water<sup>3</sup>. Multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution B which dissolves 0.40 mol of aluminium nitrate 9 hydrates in 500 cm of pure water<sup>3</sup>.

[0323]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0324]And the 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28.

[0325](Example 31) As shown in Table 11, 0.40 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, The solution A which dissolves hydrogen-peroxide-solution ( 0.275-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup> of 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and 30 % of the weight of concentration in 700 cm of pure water<sup>3</sup>. Multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution B which dissolves 0.10 mol of aluminium nitrate 9 hydrates in 500 cm of pure water<sup>3</sup>.

[0326]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0327]And the 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28.

[0328](Example 32) As shown in Table 11, multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution B which dissolves 1.00 mol of aluminium nitrate 9 hydrates in 500 cm of pure water<sup>3</sup>.

[0329]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side

of floc --  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  was mostly distributed in the inside of floc.

[0330]And this multiple oxide powder. The 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28 except having formed the 1st catalyst bed so that 110 g/L and 50 g/L of activated alumina powder might be contained.

[0331](Example 33) As shown in Table 11, multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution B which dissolves 2.00 mol of aluminium nitrate 9 hydrates in 500 cm<sup>3</sup> of pure water<sup>3</sup>.

[0332]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0333]And this multiple oxide powder not using activated alumina powder. The 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28 except having formed the 1st catalyst bed so that 160 g/L might be contained.

[0334](Example 34) As shown in Table 11, 1.25 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, The solution A which dissolves hydrogen-peroxide-solution ( 0.275-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup> of 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and 30 % of the weight of concentration in 700 cm of pure water<sup>3</sup>. Multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution B which dissolves 1.00 mol of aluminium nitrate 9 hydrates in 500 cm of pure water<sup>3</sup>.

[0335]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0336]And this multiple oxide powder not using activated alumina powder. The 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28 except having formed the 1st catalyst bed so that 160 g/L might be contained.

[0337](Example 35) As shown in Table 11, 2.00 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and the hydrogen peroxide solution of 30 % of the weight of concentration (as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution A which dissolves 0.275-mol content 31cm<sup>3</sup> in 700 cm of pure water<sup>3</sup>.

[0338]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0339]And this multiple oxide powder not using activated alumina powder. The 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28 except having formed the 1st catalyst bed so that 160 g/L might be contained.

[0340](Example 36) The solution A which dissolves 0.25 mol of aluminium nitrate 9 hydrates in 500 cm of pure water<sup>3</sup> as shown in Table 11. 0.25 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and the hydrogen peroxide solution of 30 % of the weight of concentration (as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having used the solution B which dissolves 0.275-mol content 31cm<sup>3</sup> in 700 cm of pure water<sup>3</sup>.

[0341]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- it comprises a primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0342]And the 1st catalyst-bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28.

[0343](Example 37) It replaced with theta-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, and the 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28 except the amount of formation of the 2nd catalyst bed having been 30 g/L using hollow shape aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder.

[0344](Comparative example 9) As shown in Table 11, 0.50 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, It is pure water about hydrogen-peroxide-solution ( 0.275-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

31cm<sup>3</sup> of 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, and 30 % of the weight of concentration. The solution A which dissolves in 1200-cm<sup>3</sup> is used, Multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having added the solution A at once to the neutralized solution not using the solution B.

[0345]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the primary particle

which consists of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  distribute almost uniformly, and is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0346]And the 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28 using this multiple oxide powder.

[0347](Comparative example 10) As shown in Table 11, 0.50 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, 0.25 mol of oxy zirconium nitrate 2 hydrates, It is pure water about hydrogen-peroxide-solution ( 0.275-mol content as  $\text{H}_2\text{O}_2$  )

31cm<sup>3</sup> of 0.01 mol of lanthanum nitrate 6 hydrates, and 30 % of the weight of concentration. The solution A which dissolves in 1200-cm<sup>3</sup> is used, Multiple oxide powder was prepared like Example 28 except having added the solution A at once to the neutralized solution not using the solution B.

[0348]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. floc -- the particle diameter of 10 nm or less -- it mainly comprises two kinds of primary particles -- the primary particle which consists of aluminum<sub>2</sub> $\text{O}_3$ -La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the primary particle which consists of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distribute almost uniformly, and is constituted. And floc had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside as a result of analysis by EPMA.

[0349]And the 1st catalyst bed and the 2nd catalyst bed were formed like Example 28 using this multiple oxide powder.

[0350]The catalyst of <examination / evaluation> examples 28-37 and the comparative examples 9-10 is cut, respectively. Test piece shape of 35cm<sup>3</sup> (20 mm in diameter.) It started in length of 41 mm, and the durability test which circulates every 10 seconds on the conditions shown in Table 6, and circulates the Rich-Lean model gas shown in Table 6 at 1050 \*\* by turns for 10 hours was done, respectively.

[0351]Each catalyst after a durability test is arranged to an ordinary pressure fixed-bed circulation type catalyst evaluation system, the model gas shown in Table 12 is circulated by turns for every second on the conditions shown in Table 12, and it is each. From 100 \*\* Temperature up was carried out the speed for 10 \*\*/to 400 \*\*. And the purifying rate of HC at the time of temperature up, CO, and NO was continuously measured about each catalyst, and temperature (50% purification temperature) when each was purified 50% was searched for, respectively. A result is shown in Table 13.

[0352]

[Table 12]

C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間
Rich	0.1	3	0.16	3	0.325	3	残部 1秒
Lean	0.1	3	0.16	3	1.325	3	残部 1秒

(Total-Flow : 20L/min)

[0353]

[Table 13]

複合酸化物	活性剤	第1触媒層(下層)		第2触媒層(上層)		50%净化温度(℃)		
		担体種	コト量(g/L)	HC	NO	CO		
実施例28	80 g	80 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	324	271	272	
実施例29	80 g	80 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	316	264	262	
実施例30	80 g	80 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	328	275	274	
実施例31	80 g	80 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	327	272	270	
実施例32	110 g	50 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	321	268	267	
実施例33	160 g	—	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	323	267	265	
実施例34	160 g	—	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	319	264	264	
実施例35	160 g	—	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	318	264	263	
実施例36	80 g	80 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	326	273	271	
実施例37	80 g	80 g	中空 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	314	258	259	
比較例9	80 g	80 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	338	290	285	
比較例10	80 g	80 g	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	335	288	285	

[0354]In Table 13, the catalyst of Example 28 is excellent in purification performance compared with the catalyst of the comparative example 9, and the catalyst of Example 29 is excellent in purification performance compared with the catalyst of the comparative example 10. namely, the surface side formed by making it coprecipitate one by one using the solution A and the solution B -- aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- many -- by making a multiple oxide with much CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> into a carrier at the inside side, it is distinct that purification activity improved.

[0355]As for Example 29, most differences of activity are not observed in the comparative example 9 and the comparative example 10 from Example 28 to activity being high. That is, according to the coprecipitation method, the effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is revealed one by one, but the effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not revealed in all the usual coprecipitation methods. This is imagined to be the result with which the heat-resistant improved effect of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the fall of the oxygen occlusion discharge ability by dissolution into CeO<sub>2</sub> of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> competed by the comparative example 10. However, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is at Example 29. It dissolves selectively into aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and it is thought that the fall of oxygen occlusion discharge ability was controlled by this.

[0356]It is preferred for especially Example 28 to be excellent in low-temperature activity, when Examples 28, 30, and 31 are compared, and for there to be an optimum value in the ratio of the aluminium nitrate contained in the solution A and the solution B, and to dissolve an aluminium nitrate by the concentration into both solutions. It is thought that the amount of aluminium nitrates contained in the solution A and the solution B and the quantity of activated alumina powder have an optimum value from comparison of Examples 28, 32, and 33 similarly.

[0357]And from the result of Examples 33, 34, and 35, in not using activated alumina powder, it turns out that the activity of a catalyst is high, so that the ratio of the aluminium nitrate in the solution A is high. This is considered that condensation of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

particles is controlled when aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which intervenes among CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> particles increases.

[0358]It turns out that an order of coprecipitation has furthermore affected purification activity slightly one by one from comparison of Example 28 and Example 36, It is preferred to make aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> precursor coprecipitate previously like Example 28, and to settle aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor after that.

[0359]As a carrier of the 2nd upper catalyst bed, it is hollow shape from comparison of Examples 28 and 37. The direction of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> understands that it is also more desirable than theta-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(6) The presentation of the solution used for manufacturing the multiple oxide powder used for the catalyst examples 38-49 for emission gas purification and the comparative example 11 which made the carrier multiple oxide powder formed of maturation treatment is shown in Table 14 as a presentation of an oxide.

[0360]

[Table 14]

	溶液Aからの酸化物 (金属の原子比)					溶液Bからの酸化物 (金属の原子比)				溶液Cからの酸化物 (金属の原子比)	
	Al	Zr	Ti	Ta	熟成	Al	Zr	Ti	熟成	Ti	熟成
実施例38	1	—	—	—	有	1	0.6	0.4	有	—	—
実施例39	1	—	—	—	有	1	0.6	0.4	無	—	—
実施例40	1	—	—	—	無	1	0.6	0.4	有	—	—
実施例41	1	0.6	0.4	—	有	1	—	—	無	—	—
実施例42	2	—	—	—	有	—	0.6	0.4	無	—	—
実施例43	—	0.6	0.4	—	有	2	—	—	無	—	—
実施例44	2	—	—	—	有	—	0.6	—	有	0.4	有
実施例45	1	—	—	—	無	1	0.6	0.4	無	—	—
実施例46	2	0.6	0.4	—	有	—	—	—	—	—	—
実施例47	1	0.6	0.4	—	有	1	—	—	有	—	—
実施例48	1	0.6	0.4	—	無	1	—	—	有	—	—
実施例49	1	—	—	0.03	有	1	0.6	0.4	有	—	—
比較例11	2	0.6	0.4	—	無	—	—	—	—	—	—

[0361](Example 38) It is a neutralization equivalent, putting in a beaker the solution (solution A) containing 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, and agitating in a mechanical stirrer and a homogenizer. A 1.2-times the amount ammonia solution was added, and precipitate was deposited. It is a solution about this precipitate. At 0.12MPa and 110 \*\*, water heat treatment was carried out for 2 hours, and it ripened.

[0362]Subsequently, in a solution including the precipitate after aging, a 1.2 times as many ammonia solution as a neutralization equivalent is added to the following ingredient neutralized, They are 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, and oxy zirconium nitrate there. 0.6 mol and titanium tetrachloride The solution (solution B) which dissolved 0.4 mol was added, and precipitate was deposited. And it is a solution about the obtained precipitate. At 0.12MPa and 110 \*\*, water heat treatment was carried out for 2 hours, and it ripened.

[0363]The postprecipitation neutralized precipitate In the inside of the atmosphere after carrying out temporary quenching at 300 \*\* for 3 hours or more It calcinated at 500 \*\* for 5

hours, it ground to median size D50\*\*10micrometer in the wet ball mill, and multiple oxide powder was prepared. The presentation of each oxide is aluminum:Zr:Ti=1 at a metaled atomic ratio. : 0.6 : It is 0.4.

[0364]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. This floc comprised aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> primary particle whose average crystallite diameter is 8 nm, and amorphous aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by which it is placed between the interfaces of the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution particle whose average microcrystal is 9 nm, and a solid solution particle. While having the narrow pore distribution to which it is 8 nm in main pole diameter, and not less than 90% of the pore volume of fine pores of 50 nm or less exists in the range of 8\*\*3 nm, an aspect ratio this multiple oxide powder The granular crystal of 2.5 was formed.

[0365]and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc. moreover -- the internal amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 65-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a result of analysis by EPMA -- the amount of TiO<sub>2</sub> by the side of the surface -- a total -- it was 70-mol% of the amount of TiO<sub>2</sub>.

[0366]Furthermore, this multiple oxide powder is in the atmosphere. It had the characteristic that the crystallite diameter of each oxide after calcinating at 700 \*\* for 5 hours is 10 nm or less.

[0367]Obtained multiple oxide powder 400 g, and the aluminium nitrate 6 hydrate 42g, quasi-boehmite 7.2 g, pure water 300 g was mixed and ground in the wet ball mill, and the median size D50=7micrometer slurry was obtained. this slurry -- product monolith honeycomb substrate made from cordierite (400 cells / inch) a 200-g/L coat is carried out -- it calcinated for 1 hour at 500 \*\* after carrying out draught drying at 110 \*\*, and the coated layer was formed. If needed, it carries out repeatedly and a coat process is per [ honeycomb substrate 1L ]. A 200-g coated layer was formed.

[0368]Then, adsorption support of the Pt was carried out using the dinitrodiammine platinum solution, and it calcinated at 300 \*\* in the atmosphere for 1 hour. Subsequently, adsorption support of the Rh was carried out using nitric acid rhodium solution, and it calcinated at 120 \*\* in the atmosphere for 6 hours. Furthermore, water absorption support of the Ba is carried out using barium acetate solution, and it is in the atmosphere. After calcinating at 300 \*\* for 3 hours, water absorption support of the K was carried out using potassium acetate solution, and it calcinated at 300 \*\* in the atmosphere for 3 hours. In 2 g and Rh, 0.1 g and Ba the holding amount of each ingredient. 0.2 mol and K It is 0.1 mol. [ per / honeycomb substrate 1L / and Pt ]

[0369](Example 39) Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except not having riped after addition of the solution B. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of

about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0370]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0371](Example 40) Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except not having riped, after depositing precipitate from the solution A. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. And aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc, and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0372]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0373](Example 41) They are 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, and oxy zirconium nitrate as the solution A. 0.6 mol and titanium tetrachloride The solution which dissolved 0.4 mol is used, Multiple oxide powder was prepared like Example 38 using the solution which dissolved 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates as the solution B except not having riped after addition of the solution B.

[0374]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0375]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0376](Example 42) The quantity of aluminium nitrate 9 hydrate in the solution A shall be 2 mol, and it is oxy zirconium nitrate as the solution B. 0.6 mol and titanium tetrachloride While using the solution which dissolved 0.4 mol, Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except not having riped after addition of the solution B. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0377]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0378](Example 43) It is oxy zirconium nitrate as the solution A. While using the solution which dissolved 2 mol of aluminium nitrate 9 hydrates as the solution B using the solution which dissolved 0.6 mol and 0.4 mol of titanium tetrachloride, Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except not having riped after addition of the solution B. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0379]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0380](Example 44) The quantity of aluminium nitrate 9 hydrate in the solution A shall be 2 mol, and it is oxy zirconium nitrate as the solution B. Precipitate was deposited like Example 38 using the solution which dissolved only 0.6 mol. The following \*\*\*\*\* 1.2 times as many ammonia solutions are added, and, subsequently it is titanium tetrachloride. It is a solution about the precipitate which added the solution (solution C) which dissolved 0.4 mol, deposited precipitate, and was obtained. At 0.12MPa and 110 \*\*, water heat treatment was carried out for 2 hours, and it riped. Multiple oxide powder was prepared like Example 38 after that.

[0381]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. And aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was mostly distributed in the inside of floc, and ZrO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0382]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0383](Example 45) Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except not having riped, after depositing precipitate from the solution A, and not having riped after addition of the solution B. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0384]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0385](Example 46) The ammonia solution was added to the solution which mixed the solution A and the solution B, precipitate was deposited, and multiple oxide powder was prepared like Example 38 except having riped like Example 38 to this. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0386]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0387](Example 47) They are 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, and oxy zirconium nitrate as the solution A. 0.6 mol and titanium tetrachloride The solution which dissolved 0.4 mol is used, Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except having used the solution which dissolved 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates as the solution B. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0388]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0389](Example 48) They are 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates, and oxy zirconium

nitrate as the solution A. 0.6 mol and titanium tetrachloride The solution which dissolved 0.4 mol is used, Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except not having riped using the solution which dissolved 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates as the solution B, after depositing precipitate from the solution A. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the surface side of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the inside of floc.

[0390]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0391](Example 49) The solution which dissolved 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates and 0.03 mol of lanthanum nitrate 6 hydrates is used as the solution A, It is oxy zirconium nitrate as the solution B. 0.6 mol, titanium tetrachloride Multiple oxide powder was prepared like Example 38 except having used the solution which dissolved 0.4 mol and 1 mol of aluminium nitrate 9 hydrates. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM and having been analyzed by EPMA, it consisted of floc with a particle diameter of about 10 micrometers. and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mostly distributed in the inside of floc -- ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> was mostly distributed in the surface side of floc.

[0392]The catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0393](Comparative example 11) The ammonia solution was added to the solution which mixed the solution A and the solution B, precipitate was deposited, and multiple oxide powder was prepared like Example 38 except not having riped to this. The primary particle of each oxide is constituted from the floc distributed almost uniformly by this multiple oxide powder. And floc, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> primary particle, and the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> primary particle distributed almost uniformly, and had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside.

[0394]And the catalyst was prepared like Example 38 using this multiple oxide powder.

[0395]The evaluation system was loaded with the catalyst of the <example of examination> examples 38-49, and the comparative example 11, respectively, and the sulfur poisoning durability test which holds by turns the Lean/Rich model gas shown in Table 15 at 600 \*\* with a sink for 30 seconds at a time for 5 hours was done.

[0396]

[Table 15]

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.34	5.60	0.005	11	—	3	残部
lean	0.07	—	0.08	11	6.63	3	負部

[0397]The evaluation system was loaded with the catalyst of Examples 38-49 and the comparative example 11, respectively, and the heat-resistant durability test which holds the Lean/Rich model gas shown in Table 16 at 800 \*\* for 5 hours under the change atmosphere for [ during Rich 4 minutes / -Lean ] 1 minute was done.

[0398]

[Table 16]

	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.48	0.1	10	0.1	1.5	—	3	残部
Lean	0.45	0.1	10	0.096	—	7.7	3	残部

[0399] And it is while passing the model gas which loads an ordinary pressure fixed bed circulation reaction device with each catalyst after a sulfur poisoning durability test and a heat-resistant durability test, respectively, and is shown in Table 17. NO<sub>x</sub> occlusion amount at each temperature of 300 \*\*, 400 \*\*, and 500 \*\* was measured. In detail, first, in rich gas, after pretreatment, Lean gas was circulated by 50L/at each temperature, it oxidized, the Rich gas during 3 seconds was circulated after that, it changed to Lean gas further, and NO<sub>x</sub> concentration in catalyst appearance gas in the meantime was measured, respectively.

[0400]

[Table 17]

	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (%)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.21	0.69	10	0.17	1.5	0.18	3	残部
Lean	0.20	0.08	10	0.16	—	6.7	3	残部

[0401] And from the area of the continuous tone portion of drawing 3, the after [ a rich spike ] NO<sub>x</sub> occlusion amount (henceforth a RSNO<sub>x</sub> occlusion amount) was computed. A result is shown in Table 18. Since it turned out that NO<sub>x</sub> purification performance in a real vehicle run is high so that there were many RSNO<sub>x</sub> occlusion amounts, the RSNO<sub>x</sub> occlusion amount was made into the main index of NO<sub>x</sub> purification performance.

[0402] A BET specific surface area is measured about each catalyst after the first stage and a heat-resistant durability test, and a result is shown in Table 18.

[0403]&lt;Evaluation&gt; [0404]

[Table 18]

	RSNO <sub>x</sub> 吸収量 (μmol/0.5g-Cat)						BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
	硫黄被毒耐久試験後			耐熱耐久試験後				
	300°C	400°C	500°C	400°C	500°C	600°C	初期	耐久後
実施例38	22	51	36	24	40	28	298	165
実施例39	19	48	33	25	38	25	300	154
実施例40	19	50	32	23	36	25	295	160
実施例41	20	48	31	24	37	25	290	150
実施例42	17	45	30	22	35	28	302	161
実施例43	16	46	32	24	39	23	288	145
実施例44	15	44	33	22	41	26	295	148
実施例45	15	43	31	21	39	24	285	138
実施例46	16	46	30	22	38	24	279	140
実施例47	23	52	36	26	43	23	285	155
実施例48	20	47	34	25	36	26	287	152
実施例49	23	52	33	24	42	27	282	168
比較例11	12	38	27	19	30	20	274	127

[0405] The catalyst of each example has a fall degree of the specific surface area by a heat-

resistant durability test smaller than Table 18 compared with the catalyst of the comparative example 11, and excelling in heat resistance is clear. This effect originates in that distribution of a metallic element differs by the inside [ of floc ], and surface side, and having riped.

[0406]From comparison of Examples 38-40 and Examples 47-49, Example 38, Example 47, and especially Example 49 have many RSNO<sub>x</sub> occlusion amounts, and the maturation treatment of precipitate is understood that it is most preferred to carry out to the degree of a deposit of precipitate, respectively. Since Examples 38-39 are more preferred than Example 40 when specific surface area is furthermore measured, precipitating aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor is understood that riping is preferred. From now on, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles have low solid-phase-reaction nature with other particles, and having secured specific surface area in existing among other particles and acting as a barrier is suggested.

[0407]It turns out that the heat resistance of a carrier improves further when aluminum and La are included in the solution A, and activity also improves from comparison of Example 38 and Example 49.

[0408]The tendency which becomes so high that the activity after a sulfur poisoning examination uses a carrier with big specific surface area is accepted. This is considered that sulfur poisoning-proof nature improved, as a result of the dispersibility of an ingredient with high sulfur poisoning-proof nature in TiO<sub>2</sub> contained in a carrier by considering it as high specific surface area or a ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution increasing and controlling grain growth.

[0409]There are more RSNO<sub>x</sub> occlusion amounts after the heat-resistant durability test of the catalyst of each example than the comparative example 11, and it turns out that the heat-resistant improvement in a carrier has contributed to the endurance of catalytic activity greatly. The grain growth of the precious metals and NO<sub>x</sub> occlusion material was controlled by the improvement in the heat resistance [ this ] of a carrier, And the dispersibility inside the carrier of TiO<sub>2</sub> which is an ingredient which inhibits the solid phase reaction of a carrier and NO<sub>x</sub> occlusion material, or a ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solution is improved, and it is thought that it originates in as a result the solid phase reaction of a carrier and NO<sub>x</sub> occlusion material having been inhibited.

(7) The presentation of the solution used for manufacturing the multiple oxide powder used for the catalyst examples 50-62 for emission gas purification and the comparative examples 12-13 with a zeolite layer is shown in Table 19.

[0410]

[Table 19]

•

実施例	上層				ZSM-5 混合	下層		
	溶液A		溶液B					
	モル比	熟成	モル比	熟成				
50	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	—	ZSM-5		
51	Al/Ce=0.2/1	—	Al/La=0.2/0.008	—	—	ZSM-5		
52	Al/La=0.2/0.008	—	Al/Ce=0.2/1	—	—	ZSM-5		
53	Al/Ce=0.2/1	有	Al =0.2	—	—	ZSM-5		
54	Al/Ce=0.2/1	有	Al =0.2	有	—	ZSM-5		
55	Al/Ce=0.2/1	有	Al/La=0.2/0.008	—	—	ZSM-5		
56	Al/La=0.2/0.008	有	Al/Ce=0.2/1	—	—	ZSM-5		
57	Al/Ce=0.1/1	—	Al =0.3	—	—	ZSM-5		
58	Al/Ce=0.3/1	—	Al =0.1	—	—	ZSM-5		
59	Al/Ce=0.5/1	—	Al =0.5	—	—	ZSM-5		
60	Al/Ce=0.4/1	—	Al =1	—	—	ZSM-5		
61	Al/Ce=1/1	—	Al =0.4	—	—	ZSM-5		
62	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	有	—		
比較例12	Ce=0.25	—	—	—	—	ZSM-5		
比較例13	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	—	—		

[0411](Example 50) The typical expanded sectional view of the catalyst for emission gas purification of this example is shown in drawing 4. This catalyst comprises the honeycomb substrate 3 made from cordierite, the lower layer 4 which consists of zeolite formed in the surface of the honeycomb substrate 3, and the upper layer 5 which consists of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> multiple oxide formed in the surface of the lower layer 4, and Pt and Rh are supported by the upper layer 5. Hereafter, the manufacturing method of this catalyst is explained and it replaces with detailed explanation of composition.

[0412]ZSM-5 (mole-ratio Si/aluminum=1900) the silica of 100 g and the quantity which will be 10 % of the weight by the solid content as SiO<sub>2</sub> after desiccation to ZSM-5 -- sol and pure water Preferential grinding of the 120 g was carried out, and the slurry was prepared. And the product monolith honeycomb substrate 1 (400 cells / inch) made from cordierite is prepared, and it is this slurry. A 180-g/L coat is carried out. It calcinated for 1 hour at 600 \*\* after carrying out draught drying at 110 \*\*, and the lower layer 2 was formed. The coat process was performed repeatedly if needed.

[0413]Next, aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and cerium nitrate 6 hydrate It is [ 1.0 mol and ] pure water about 30-% of the weight hydrogen-peroxide-solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) 31cm<sup>3</sup>. It dissolved in 1500-cm<sup>3</sup> and the solution A was prepared. Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol was dissolved in 250 cm of pure water<sup>3</sup>, and the solution B was prepared. quantity which can furthermore neutralize all the nitric acid roots for NH<sub>3</sub> 1.2 time mol -- the included solution was 500 cm<sup>-3</sup>-prepared and this was made into the neutralized solution.

[0414]The neutralized solution was put in the beaker, the solution A was added, agitating in a mechanical stirrer and a homogenizer, and as it is, after 1-hour churning, the solution B was added and it agitated for further 1 hour. It is in the atmosphere about the obtained oxide precursor. It dries at 300 \*\* for 3 hours, and is a pan. Temporary quenching was carried out at 500 \*\* for 1 hour. It is in the atmosphere about the obtained powder. It calcinated at 600 \*\* for 5 hours, it ground to median size D50\*\*10micrometer in the wet ball mill, and multiple oxide powder was obtained.

[0415]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, as for floc, the inside had much CeO<sub>2</sub>, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly. the result of analysis by EPMA -- the surface side the amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 65-mol% of the total amount of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- the internal amount of CeO<sub>2</sub> -- a total -- it was 70-mol% of the amount of CeO<sub>2</sub>.

[0416]This multiple oxide powder 74g and activated alumina powder (specific surface area 190m<sup>2</sup>/g) 120 g, the aluminium nitrate 6 hydrate 20.8g, quasi-boehmite 3.6 g, pure water Preferential grinding of the 190 g was carried out, and the median size D50=7micrometer slurry was prepared. On the surface of the honeycomb substrate 1 in which the lower layer 2 was formed in this slurry It calcinated for 1 hour at 600 \*\* after carrying out a 160-g/L coat and carrying out draught drying at 110 \*\*, and the upper layer 3 was formed. The coat process was performed repeatedly if needed.

[0417]Then, a dinitrodiammine platinum solution is used and it is Pt. 1.5 g/L is supported, nitric acid rhodium solution is used, and it is Rh. 0.3 g/L was supported and the catalyst of this example was acquired.

[0418](Example 51) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and lanthanum nitrate 9 hydrate Multiple oxide powder was prepared like Example 50 except having used the solution B which dissolved 0.006 mol in 250 cm of pure water <sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, as for floc, the inside had much CeO<sub>2</sub>, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0419]The catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder.

[0420](Example 52) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and lanthanum nitrate 9 hydrate The solution A which dissolved 0.006 mol in 250 cm of pure water <sup>3</sup>. Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and cerium nitrate 6 hydrate It is pure water about 1.0 mol and 30-% of the weight hydrogen-peroxide-solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup>. Except having used the solution B which dissolved in 1500-cm<sup>3</sup>, Multiple oxide powder was prepared like Example 50. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, as for floc, the surface side had much CeO<sub>2</sub>, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the inside mostly.

[0421]The catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder.

[0422](Example 53) 400 cm of neutralized solution <sup>3</sup> containing NH<sub>3</sub> of a 1.2 time mol of the quantity which can neutralize the nitric acid root of the same solution A as Example 50 is put in a beaker, As opposed to the oxide precursor which added the same solution A as

Example 1, agitating in a mechanical stirrer and a homogenizer, and was obtained after 1-hour churning as it was Maturation treatment which carries out water heat treatment at 0.12MPa and 110 \*\* for 2 hours was performed.

[0423]Quantity which can neutralize the nitric acid root of the same solution B as Example 50 there Adding and agitating the ammonia solution which contains NH<sub>3</sub> of a mol 1.2 times, the same solution B as Example 50 was added, and it agitated for 1 hour. It is in the atmosphere about the obtained oxide precursor. It dries at 300 \*\* for 3 hours, and is a pan. Temporary quenching was carried out at 500 \*\* for 1 hour. It is in the atmosphere about the obtained powder. It calcinated at 600 \*\* for 5 hours, it ground to median size D50\*\*10micrometer in the wet ball mill, and multiple oxide powder was obtained.

[0424]When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 9 nm condensed. When it analyzes by EPMA, an inside has many aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> multiple oxides, and it is on the surface. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed mostly.

[0425]Using the above-mentioned multiple oxide powder, the coat was carried out to the surface of the honeycomb substrate 3 with the same lower layer 4 as Example 50 like Example 50, and the upper layer 5 was formed in it.

[0426](Example 54) The solution B was added and multiple oxide powder was prepared like Example 53 except having performed maturation treatment which carries out water heat treatment at 0.12MPa and 110 \*\* to the obtained oxide precursor after 1-hour churning for 2 hours. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 9 nm condensed. When analyzed by EPMA, the inside had many aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> multiple oxides, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0427]The catalyst was prepared like Example 53 using this multiple oxide powder.

[0428](Example 55) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and lanthanum nitrate 9 hydrate Multiple oxide powder was prepared like Example 53 except having used the solution B which dissolved 0.006 mol in 250 cm of pure water<sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 9 nm condensed. When analyzed by EPMA, the inside had many aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> multiple oxides, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0429]The catalyst was prepared like Example 53 using this multiple oxide powder.

[0430](Example 56) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and lanthanum nitrate 9 hydrate The solution A which dissolved 0.006 mol in 250 cm of pure water<sup>3</sup>. Aluminium nitrate 9 hydrate 0.2 mol and cerium nitrate 6 hydrate 1.0 mol and 30-% of the weight hydrogen peroxide solution (as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) It is pure water about 1.1-mol content 31cm<sup>3</sup>. Multiple oxide powder was prepared like Example 53 except having used the solution B which dissolved in

1500-cm<sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 9 nm condensed. When it analyzes by EPMA, the surface side has many aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> multiple oxides, and it is inside. aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed mostly.

[0431]The catalyst was prepared like Example 53 using this multiple oxide powder.

[0432](Example 57) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.1 mol and cerium nitrate 6 hydrate It is pure water about 1.0 mol and 30-% of the weight hydrogen-peroxide-solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup>. The solution A which dissolved in 1500-cm<sup>3</sup> is used, Aluminium nitrate 9 hydrate Multiple oxide powder was prepared like Example 50 except having used the solution B which dissolved 0.3 mol in 250 cm of pure water<sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, the inside had much CeO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0433]The catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder.

[0434](Example 58) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.3 mol and cerium nitrate 6 hydrate It is pure water about 1.0 mol and 30-% of the weight hydrogen-peroxide-solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup>. The solution A which dissolved in 1500-cm<sup>3</sup> is used, Aluminium nitrate 9 hydrate Multiple oxide powder was prepared like Example 50 except having used the solution B which dissolved 0.1 mol in 250 cm of pure water<sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, the inside had much CeO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0435]The catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder.

[0436](Example 59) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.5 mol and cerium nitrate 6 hydrate It is pure water about 1.0 mol and 30-% of the weight hydrogen-peroxide-solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup>. The solution A which dissolved in 1500-cm<sup>3</sup> is used, Aluminium nitrate 9 hydrate Multiple oxide powder was prepared like Example 50 except having used the solution B which dissolved 0.5 mol in 250 cm of pure water<sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, the inside had much CeO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0437]The catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder.

[0438](Example 60) Aluminium nitrate 9 hydrate 0.4 mol and cerium nitrate 6 hydrate It is pure water about 1.0 mol and 30-% of the weight hydrogen-peroxide-solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup>. The solution A which dissolved in 1500-cm<sup>3</sup> is used, Aluminium

nitrate 9 hydrate Multiple oxide powder was prepared like Example 50 except having used the solution B which dissolved 1.0 mol in 250 cm of pure water<sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, the inside had much CeO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0439]The catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder.

[0440](Example 61) Aluminium nitrate 9 hydrate 1.0 mol and cerium nitrate 6 hydrate It is pure water about 1.0 mol and 30-% of the weight hydrogen-peroxide-solution ( 1.1-mol content as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 31cm<sup>3</sup>. The solution A which dissolved in 1500-cm<sup>3</sup> is used, Aluminium nitrate 9 hydrate Multiple oxide powder was prepared like Example 50 except having used the solution B which dissolved 0.4 mol in 250 cm of pure water<sup>3</sup>. When this multiple oxide powder was observed by FE-TEM, it consisted of floc which microscopic particles with an average diameter of 7 nm condensed. When analyzed by EPMA, the inside had much CeO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed in the surface mostly.

[0441]The catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder.

[0442](Example 62) The multiple oxide powder 74g same with having prepared in Example 50, Activated alumina powder (specific surface area 190m<sup>2</sup>/g) 120 g, aluminium nitrate 6 hydrate 20.8g and quasi-boehmite 3.6 g and ZSM-5 (mole-ratio Si/aluminum=1900) the silica of the quantity from which the SiO<sub>2</sub> solid content after desiccation will be 10 % of the weight to 218 g and ZSM-5 -- with sol. Pure water Preferential grinding of the 452 g was carried out, and the median size D50=7micrometer slurry was prepared. And the same honeycomb substrate 3 as Example 50 is prepared, and it is this slurry. A 340-g/L coat is carried out. It calcinated for 1 hour at 600 \*\* after carrying out draught drying at 110 \*\*, and the carrier layer was formed. The coat process was performed repeatedly if needed.

[0443]The lower layer 4 is not formed in this catalyst.

[0444](Comparative example 12) 0.25 mol of cerium nitrate 6 hydrates, and 30-% of the weight hydrogen peroxide solution (as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.) Oxide powder was prepared like Example 50 except having added at once only the solution which dissolved 1.1-mol content 31cm<sup>3</sup> in 50000 cm of pure water<sup>3</sup> to the neutralized solution. In this multiple oxide powder, it comprised floc which the CeO<sub>2</sub> primary particle condensed, and had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside.

[0445]And the catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder. That is, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not contained in the upper layer 5 in the catalyst of the comparative example 12.

[0446](Comparative example 13) Multiple oxide powder was prepared like Example 50 except not having formed the lower layer 4 but having formed the upper layer 5 in the

surface of the honeycomb substrate 3 directly. The primary particle of each oxide or a multiple oxide is constituted from the floc distributed almost uniformly by this multiple oxide powder. And floc, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> primary particle, and the CeO<sub>2</sub> primary particle distributed almost uniformly, and had become metal distribution almost uniform from the surface side to an inside.

[0447]And the catalyst was prepared like Example 50 using this multiple oxide powder. That is, zeolite is not contained in this catalyst.

[0448]<An examination and evaluation> Each catalyst It started in the test piece size (20 mm in diameter, and 41 mm in length) of 35-cm<sup>3</sup>, and the durability test which holds by turns the Lean/Rich model gas shown in Table 5 at 900 \*\* with a sink for 10 seconds at a time for 10 hours was done. The total flow is a part for 20L/. Subsequently, temperature up of the Lean/Rich model gas shown in Table 12 was carried out to each catalyst after a durability test by a part for heating-rate/of 10 \*\* with the sink for 1 second at a time by turns, and regular purification performance in the meantime was measured, respectively. And NO<sub>x</sub>, CO, and the 50% purification temperature of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> are computed, and a result is shown in Table 20. In order to compare the preignition performance of a catalyst, the Lean model gas heated at 500 \*\* is circulated at a stretch for a catalyst, HC average discharge for 1 minute after a circulation start is measured, and a result is shown in Table 20.

[0449]

[Table 20]

	50%净化温度 (℃)			HC平均排出量 (ppm/秒)
	NO <sub>x</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
実施例50	220	224	229	245
実施例51	217	221	227	234
実施例52	222	225	231	254
実施例53	218	221	226	238
実施例54	205	210	215	210
実施例55	208	209	216	220
実施例56	219	223	227	242
実施例57	225	228	234	262
実施例58	224	225	232	275
実施例59	228	227	236	291
実施例60	227	230	239	311
実施例61	226	229	236	308
実施例62	221	224	232	258
比較例12	230	232	240	350
比較例13	219	224	230	300

[0450]The catalyst with the carrier layer which the catalyst of the comparative example 13 becomes from the multiple oxide powder prepared by the manufacturing method of this invention since low-temperature activity was higher than the catalyst of the comparative example 12 excels the catalyst with the carrier layer which consists only of CeO<sub>2</sub> in purification activity. Since there are also few HC average discharges, it turns out that it is being activated at an early stage. However, there are still many HC average discharges compared with an example, and it is necessary to reduce them further.

[0451]And it turns out that HC average discharge is improving substantially by forming the lower layer which consists of zeolite from comparison with Example 50 and the comparative

example 13, and this is because the lower layer was adsorbed in HC while the catalyst went up to activation temperature.

[0452]Although the effect is accepted even if it mixes with multiple oxide powder, it is clear from comparison of Example 50, Example 62, and the comparative example 13 that zeolite's it is more preferred than the upper layer to consider it as a lower layer.

[0453]Furthermore, by adding maturation treatment to an oxide precursor shows that activity is improving from comparison of Examples 50, 53, and 54 or Examples 51, 55, and 56. Although this reason is not clear, the primary particle surface is stabilized by maturation treatment, and the grain growth by condensation is controlled and it guesses because more contact interfaces with catalyst metal can hold.

[0454]Although the optimal order may exist in an order of obtaining precipitate, from comparison of Examples 51 and 52 and the comparative example 12, even if it prepares in which order, it is clearer than the comparative example 12 that it is high activity. and activity of the catalyst of Example 51 is improving from Example 50 -- it is clear that a still more desirable thing's aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is included.

[0455]There is the optimal range in the composition ratio of the metal of multiple oxide powder from comparison of Example 50 and Examples 57-61, and it is 1 at the mole ratio of aluminum:Ce. : A desirable thing is also understood 0.5-1:10, and are preferably referred to as 1:1-1:5.

[0456]

[Effect of the Invention]That is, according to the multiple oxide of this invention, the maximum is revealed and the feature of each metallic element which constitutes a multiple oxide is very useful as a carrier of the catalyst for emission gas purification. And according to the catalyst for emission\_gas purification using this multiple oxide as a carrier, even if it does a durability test at temperature as high as 1000 \*\*, there are few falls of activity and they are excellent in heat resistance, sulfur poisoning-proof nature, etc. The detrimental constituent in exhaust gas can be efficiently purified from a low temperature region.

[0457]And according to the manufacturing method of this invention, easily, it is stabilized and a multiple oxide and the catalyst for emission gas purification with such a feature can be manufactured.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

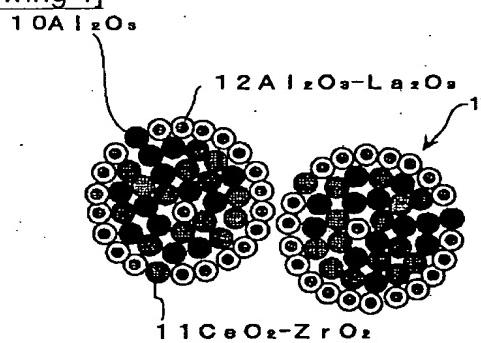
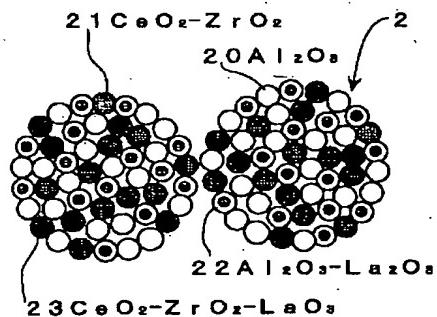
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

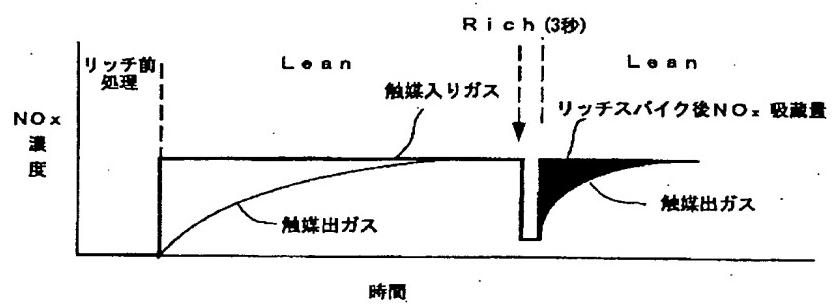
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

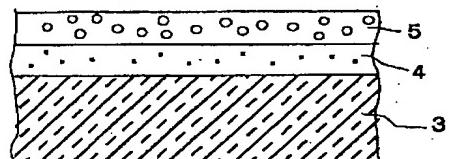
**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-331238  
(P2002-331238A)

(43)公開日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デーマート(参考)
B 0 1 J 23/10		B 0 1 J 23/10	△ 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		21/06	△ 4 D 0 4 8
B 0 1 J 21/06		23/46	△ 4 G 0 6 9
23/46		29/44	△
23/56	Z A B	32/00	

審査請求 未請求 請求項の数37 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-164444(P2001-164444)	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(22)出願日	平成13年5月31日 (2001.5.31)	(72)発明者	森川 彰 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願2000-227183(P2000-227183)	(72)発明者	畠中 美穂 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(32)優先日	平成12年7月27日 (2000.7.27)	(74)代理人	100081776 弁理士 大川 宏
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願2000-379295(P2000-379295)		
(32)優先日	平成12年12月13日 (2000.12.13)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願2000-394738(P2000-394738)		
(32)優先日	平成12年12月26日 (2000.12.26)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

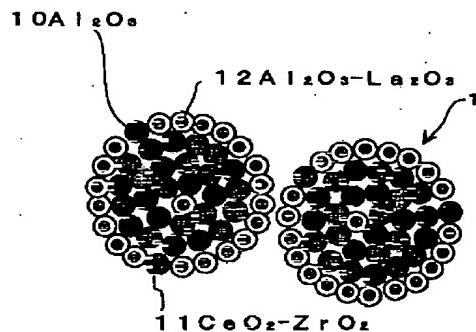
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】複合酸化物とその製造方法及び排ガス浄化用触媒とその製造方法

## (57)【要約】

【課題】複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物とする。

【解決手段】金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩を逐次添加して沈殿物を生成し、沈殿物を焼成する。これにより粒径が20μm以下の凝集粒子中に例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>からなる酸化物又は固溶体が50nm以下の微粒子として分散し、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なる複合酸化物を製造する。例えば表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多い構成とすれば、CeO<sub>2</sub>の表面濃度が低下するため、触媒としてRhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。またAlとLaを含む水溶液から沈殿させれば、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみに含まれ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の耐熱性が向上するとともに、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>に固溶して酸素吸収放出能が低下するのを抑制できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均直径50nm以下の微粒子状をなす複数種の金属元素の酸化物が凝集した平均粒径が20μm以下の凝集粒子からなり、該凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることを特徴とする複合酸化物。

【請求項2】 前記複数種の金属元素は、Ce及びZrの少なくとも一方とAlであることを特徴とする請求項1に記載の複合酸化物。

【請求項3】 CeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>は少なくとも一部が固溶体となっていることを特徴とする請求項2に記載の複合酸化物。

【請求項4】 前記複数種の金属元素は、Al、Zr及びTiであることを特徴とする請求項1に記載の複合酸化物。

【請求項5】 ZrO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>は少なくとも一部が固溶体となっていることを特徴とする請求項4に記載の複合酸化物。

【請求項6】 前記凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の70mol%以上が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることを特徴とする請求項2及び請求項4のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項7】 前記複数種の金属元素は、Al、Ce、Zr、Y、Si、Ti、Mg及びPrから選ばれる少なくとも2種であることを特徴とする請求項1に記載の複合酸化物。

【請求項8】 CeO<sub>2</sub>中へのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶率が10モル%以下であり、ZrO<sub>2</sub>へのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶率が90モル%以上であることを特徴とする請求項7に記載の複合酸化物。

【請求項9】 前記凝集粒子はさらにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除く希土類元素酸化物を含み、該希土類元素酸化物の70mol%以上が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることを特徴とする請求項7に記載の複合酸化物。

【請求項10】 前記希土類元素酸化物は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項6及び請求項9のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項11】 平均直径50nm以下の第1酸化物相の微粒子と該第1酸化物相とは異なる平均直径50nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が20μm以下の凝集粒子よりなり、該第1酸化物相からなる微粒子はアスペクト比30以下の結晶を形成しており、かつ該第2酸化物相からなる微粒子と互いに高分散して該凝集粒子を構成していることを特徴とする複合酸化物。

【請求項12】 前記第1酸化物相及び前記第2酸化物相とは異なる第3酸化物相の微粒子をさらに含むことを特徴とする請求項11に記載の複合酸化物。

【請求項13】 平均直径が100nm以下の第1酸化物相の微粒子と該第1酸化物相とは異なる平均直径が30nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が20μm以下の凝集粒子よりなり、該第1酸化物相からなる微粒子は粒子間に中心細孔径5～20nmの細孔を有しかつ該細孔は中心細孔径±2nmの範囲に全細孔の50%以上を占め、該第2酸化物相からなる微粒子の大部分は該細孔内

に分散していることを特徴とする複合酸化物。

【請求項14】 前記第1酸化物相及び前記第2酸化物相とは異なる第3酸化物相の微粒子をさらに含み、該第3酸化物相の微粒子は大部分が前記細孔内に分散していることを特徴とする請求項13に記載の複合酸化物。

【請求項15】 前記第1酸化物相、前記第2酸化物相及び前記第3酸化物相を構成する金属元素は、Al、Ce、Zr、Ti、Mg、La、Pr及びSiから選ばれる少なくとも2種であることを特徴とする請求項11～14のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項16】 大気中にて700°Cで5時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が10nm以下となる特性を有することを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載の複合酸化物。

【請求項17】 請求項1～請求項16の少なくとも一つに記載の複合酸化物に触媒金属を担持してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項18】 担体基材と、請求項1又は請求項13に記載の第1酸化物相を含む第1担体と該第1担体に担持された触媒金属とよりなり該担体基材の表面に形成された第1触媒層と、請求項11又は請求項13に記載の第2酸化物相を含む第2担体と該第2担体に担持された触媒金属とよりなり該第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、を含む排ガス浄化用触媒であって、該第1担体及び該第2担体の少なくとも一方には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20μm以下の凝集粒子を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項19】 前記第1担体及び前記第2担体の少なくとも一方に含まれる前記凝集粒子を構成する金属元素は、Al、Ce、Zr、Ti、Mg、La、Pr及びSiから選ばれる少なくとも2種であることを特徴とする請求項18に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項20】 前記凝集粒子は前記第1担体に含まれていることを特徴とする請求項19に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項21】 前記凝集粒子の内部にはCeO<sub>2</sub>～ZrO<sub>2</sub>固溶体が含まれていることを特徴とする請求項19及び請求項20のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項22】 前記凝集粒子の表面にはLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含まれていることを特徴とする請求項19～21のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項23】 前記第2担体には中空状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含まれていることを特徴とする請求項19～22のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項24】 担体基材の表面に形成された担体層と、該担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、該担体層には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50

nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20μm以下の凝集粒子とゼオライト粒子とを含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項25】 担体基材の表面に形成された担体層と、該担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、該担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、該下層の表面に形成され複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20μm以下の凝集粒子を含む上層との少なくとも二層構造をなすことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項26】 前記凝集粒子はAl, Si及びTiから選ばれる少なくとも一種の酸化物と、Ce及びPrから選ばれる少なくとも一種の酸化物とを含むことを特徴とする請求項24及び請求項25のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項27】 前記凝集粒子はLa, Nd, Mg及びCaから選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物をさらに含むことを特徴とする請求項26に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項28】 前記触媒金属は前記凝集粒子に担持されていることを特徴とする請求項24～27のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項29】 前記凝集粒子は、大気中にて 700°Cで5時間の焼成後にも酸化物の結晶子径が10nm以下である特性を有することを特徴とする請求項24～28のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項30】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、該酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数種の該酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、該沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項31】 逐次生成された前記沈殿物を、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行うことを特徴とする請求項30に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項32】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、それぞれの該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項33】 形成されたそれぞれの該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することを特徴とする請求項32に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項34】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの該酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで

得られた沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項35】 金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの該酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項36】 沈殿を形成する過程において、常に 1000/秒以上のせん断速度で攪拌することを特徴とする請求項30～35のいずれかに記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項37】 請求項30～36のいずれかに記載の金属の酸塩の水溶液の少なくとも一種には貴金属が含まれていることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物とその製造方法、及びこの複合酸化物を担体とする排ガス浄化用触媒とその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中のCO及びHCの酸化とNO<sub>x</sub>の還元とを同時にやって浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる担体層を形成し、その担体層に白金(Pt)やロジウム(Rh)などの触媒金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】ところで排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>などが用いられることが多い。また酸素吸蔵放出能をもつCeO<sub>2</sub>を併用することで、排ガスの雰囲気変動を緩和することも行われている。さらに、CeO<sub>2</sub>をZrO<sub>2</sub>との複合酸化物として、CeO<sub>2</sub>の酸素吸蔵放出能の耐久性向上できることも知られている。

【0004】ところが従来の排ガス浄化用触媒では、800°Cを超えるような高温にさらされると、シンタリングによる担体の比表面積の低下、触媒金属の粒成長が生じ、さらにはCeO<sub>2</sub>のもつ酸素吸蔵放出能も低下するため、浄化性能が著しく低下するという不具合があった。

【0005】また近年の排ガス規制の強化により、エンジン始動からごく短い時間にも排ガスを浄化する必要性が高くなっている。そのためには、より低温で触媒を活性化し、排出規制成分を浄化しなければならない。中でもPtをCeO<sub>2</sub>に担持した触媒は、低温からCOを淨

化する性能に長けている。このような触媒を用いれば、COが低温で着火されることによってPtのCO吸着被毒が緩和され、HCの着火性が向上する。また、これによって触媒表面の暖機が促進されるため、低温域からHCを浄化することができる。さらに、この触媒では、水性ガスシフト反応によって低温域でH<sub>2</sub>が生成されるため、そのH<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>との反応により低温域からNO<sub>x</sub>を還元浄化することができる。

【0006】しかし従来のCeO<sub>2</sub>にPtなどを担持した触媒においては、実際の排ガス中における耐久性に乏しく、熱によってCeO<sub>2</sub>がシンタリングてしまい実用的ではない。実際の排ガス中で使用するためには、CeO<sub>2</sub>の性質を失うことなく耐熱性を向上させる必要性がある。またCeO<sub>2</sub>のシンタリングに伴ってPtに粒成長が生じ、活性が低下する場合があるため、担体上のPtの安定化が求められている。

【0007】また担体にCeO<sub>2</sub>を含む三元触媒でも、高温にさらされるとCeO<sub>2</sub>によって発現される酸素吸収放出能が低下する。これはCeO<sub>2</sub>のシンタリング及び担持されている貴金属の粒成長と、貴金属の酸化、RhのCeO<sub>2</sub>への固溶などが原因である。そして酸素吸収放出能が低い(CeO<sub>2</sub>量が少ない)触媒においては、貴金属が変動する雰囲気にさらされやすく、貴金属の劣化(凝集や固溶)がさらに促進されてしまう。

【0008】そこで特開平4-4043号公報には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>の複合酸化物からなる複合酸化物担体に触媒金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。そして、このような複合酸化物担体に任意の触媒金属を担持した触媒は、850°Cの高温焼成を行った後でも高い浄化性能を有し、同公報にはその理由としてCeO<sub>2</sub>の酸素吸収放出能の低下が抑制されるからと記載されている。また特開平7-300315号公報には、帶電粒子(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を加えることによってCe及びZrイオンを沈殿させて形成された酸化物担体の開示がある。

【0009】このような複合酸化物担体は、アルコキシド法、共沈法などにより複数の金属元素を含む酸化物前駆体を調製し、それを焼成することで製造されている。中でも共沈法は、アルコキシド法などに比べて原料コストが安価であるため、得られる複合酸化物も安価となる利点があり、複合酸化物の製造に広く用いられている。

【0010】例えば特開平9-141098号公報には、Rhを触媒金属とし、Mg、Ca、Sr、Ba、Y及びLaから選ばれる金属の水溶性塩とZrの水溶性塩との混合水溶液から共沈させ、それを焼成してなる複合酸化物から構成された触媒成分担持層をもつ排ガス浄化用触媒が記載されている。このような複合酸化物担体とすることにより、Rhの高温耐久性と触媒活性が向上し、高温耐久後の低温活性や浄化性能が著しく向上する。

【0011】またRhは還元活性に優れているため、酸化活性の高いPtと共に排ガス浄化用触媒には必須の触媒金

属である。しかし上記したような複合酸化物担体にPtとRhを担持した触媒では、Ptの粒成長は抑制されるものの、高温酸化雰囲気においてRhとCeO<sub>2</sub>との固相反応が生じてRhが失活するという不具合は依然として残っている。

【0012】一方、特許第2893648号には、共沈法によって製造されたアルミナとランタニドオキサイドの混合物であり、かつ細孔の20~30%が400Å以下である多孔性微粒子を含む担体を用いた触媒が報告されている。この多孔性微粒子は耐熱性に優れているので、貴金属の粒成長を抑制することができ、Rhとの固相反応も生じない。

【0013】また特許第253516号公報などには、コート層を二層構造とし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPtを担持した触媒層を下層に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>よりなる担体にRhを担持した触媒層を上層に形成した排ガス浄化用触媒が開示されている。このような複数の触媒層をもつ構成とすることにより、各層の機能分担をより効率よく行わせることができ、活性が向上するとともに相互作用による触媒金属の粒成長などの不具合を抑制することができる。

【0014】一方、ゼオライトはHC吸着能を有している。そこで担体にゼオライトを用いることによって低温域ではHCを吸着して排出を抑制し、触媒金属が活性温度以上となった高温域でゼオライトから放出されたHCを酸化することで、低温から高温までHCの浄化率を向上させることができている。したがってゼオライトとCeO<sub>2</sub>などを併用した担体を用いれば、HC吸着能に加えて酸素吸収放出能も発現されるため、雰囲気変動の調整によってHCの浄化率がさらに向上することが期待される。

【0015】さらに近年、希薄燃焼ガソリンエンジンからの排ガスを浄化する触媒として、NO<sub>x</sub>吸収還元型触媒が実用化されている。このNO<sub>x</sub>吸収還元型触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属などのNO<sub>x</sub>吸収材と貴金属をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの多孔質担体に担持したものである。このNO<sub>x</sub>吸収還元型触媒では、空燃比を燃料リーン側からバルス状に燃料ストイキヘリッチ側となるように制御することにより、リーン側ではNO<sub>x</sub>がNO<sub>x</sub>吸収材に吸収される。そして吸収されたNO<sub>x</sub>はストイキヘリッチ側で放出され、貴金属の触媒作用によりHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化される。したがって、リーン側においてもNO<sub>x</sub>の排出が抑制されるので、全体として高いNO<sub>x</sub>浄化能が発現する。

【0016】ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄(S)が燃焼して生成したSO<sub>2</sub>が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で貴金属により酸化されてSO<sub>3</sub>となる。そしてこれが排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらがNO<sub>x</sub>吸収材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これによりNO<sub>x</sub>吸収材が被毒劣化することが明らかとなった。この現象は硫黄被毒と称されている。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの多孔質担体はSO<sub>3</sub>を吸着しやす

いという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題があった。そして、このように $\text{NO}_x$ 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや $\text{NO}_x$ を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久後の $\text{NO}_x$ 浄化能が低下するという不具合があった。

【0017】そこで $\text{TiO}_2$ などの酸性度の大きな酸化物を用いることが考えられる。 $\text{TiO}_2$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べて酸性度が大きいため、 $\text{SO}_x$ との親和性が低くなる結果、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材の硫黄被毒を抑制することが可能となる。

#### 【0018】

【発明が解決しようとする課題】ところで近年の排ガス規制の強化、あるいは高速走行の増加などにより、排ガス温度はきわめて高くなり、さらなる耐熱性の向上が求められている。また燃料中の硫黄成分が燃焼して生成した $\text{SO}_x$ が担体上に吸着し、触媒金属を覆うことによる浄化能の低下現象（触媒金属の硫黄被毒）も問題となっている。

【0019】しかし複合酸化物を担体とした従来の排ガス浄化用触媒では、耐熱性や耐硫黄被毒性に限界があつた。これは、各金属酸化物の特性が十分に発現されていないところにあると考えられる。

【0020】例えば特開平4-4043号公報に記載の排ガス浄化用触媒では、1000°C以上の高温域で長時間使用した場合には、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ ばかりでなく、主として耐熱性を担う成分である $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒成長が著しい。したがってこの担体上に担持された触媒金属も粒成長しやすいという不具合があり、耐久性が期待されたほどに向上しないという問題がある。

【0021】また $\text{TiO}_2$ は耐硫黄被毒性に優れているが、単独では初期の浄化活性が不足する。そこで $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの複合酸化物を用いることが考えられる。このような複合酸化物を担体とした触媒は耐硫黄被毒性に優れ、かつ高比表面積を有している。ところがこの複合酸化物でも、耐熱性を担う成分である $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒成長が著しいという不具合があった。

【0022】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性をさらに向上させるとともに、複合酸化物を構成する各金属酸化物の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体として有用な複合酸化物を提供することを主たる目的とする。

#### 【0023】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の複合酸化物の特徴は、平均直径50nm以下の微粒子状をなす複数種の金属元素の酸化物が凝集した平均粒径が20μm以下の凝集粒子からなり、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なることがある。

【0024】また本発明のもう一つの複合酸化物の特徴は、平均直径50nm以下の第1酸化物相の微粒子と第1酸化物相とは異なる平均直径50nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が20μm以下の凝集粒子より

なり、第1酸化物相からなる微粒子はアスペクト比30以下の結晶を形成しており、かつ第2酸化物相からなる微粒子と互いに高分散して凝集粒子を構成していることにある。

【0025】さらにもう一つの本発明の複合酸化物の特徴は、平均直径が100nm以下の第1酸化物相の微粒子と第1酸化物相とは異なる平均直径が30nm以下の第2酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が20μm以下の凝集粒子よりなり、第1酸化物相からなる微粒子は粒子間に5~20nmの細孔を有しつつ該細孔は中心細孔径±2nmの範囲に全細孔の50%以上を占め、第2酸化物相からなる微粒子の大部分は該細孔内に分散していることにある。

【0026】そして本発明の一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、上記複合酸化物に触媒金属を担持してなることにある。

【0027】本発明の排ガス浄化用触媒は、均一な担体層をもつ構成としてもよいし、担体種が異なる二層構造の担体層とすることもできる。後者のような本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材と、請求項11又は請求項13に記載の第1酸化物相を含む第1担体と第1担体に担持された触媒金属とよりなり担体基材の表面に形成された第1触媒層と、請求項11又は請求項13に記載の第2酸化物相を含む第2担体と第2担体に担持された触媒金属とよりなり第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、を含む排ガス浄化用触媒であって、第1担体及び第2担体の少なくとも一方には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20μm以下の凝集粒子を含むことにある。

【0028】また担体層にゼオライトを含むことも好ましく、このような本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材の表面に形成された担体層と、担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、担体層には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20μm以下の凝集粒子とゼオライト粒子とを含むことにある。

【0029】さらに二層構造の触媒の一方の層にゼオライトを含むことも好ましく、このような本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材の表面に形成された担体層と、担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、下層の表面に形成され複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20μm以下の凝集粒子を含む上層との少なくとも二層構造をなすことにある。

【0030】本発明の複合酸化物を製造できる本発明の製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数種

の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成し、沈殿物を焼成することにある。

【0031】逐次生成された沈殿物を、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行うことが望ましい。

【0032】また本発明のもう一つの製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することにある。この方法の場合にも、形成されたそれぞれの沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することが望ましい。

【0033】さらにもう一つの本発明の製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することにある。

【0034】そしてさらにもう一つの本発明の製造方法の特徴は、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、そのうち少なくとも一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成することにある。

【0035】なお上記した本発明の製造方法においては、沈殿を形成する過程において、常に 1000／秒以上のせん断速度で攪拌することが望ましい。

【0036】また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、上記した本発明の製造方法に記載の金属の酸塩の水溶液の少なくとも一種に貴金属が含まれていることにある。

### 【0037】

【発明の実施の形態】複数種の金属元素としては Al, Ce, Zr, Y, Si, Ti, Mg 及び Pr から選択することができる。

【0038】本発明の複合酸化物では、平均粒径が 20 μm 以下の凝集粒子中に複数種の金属元素の酸化物が平均粒径 50 nm 以下の微粒子として分散している。したがって複数種の酸化物微粒子は互いに高分散状態であり、異種の酸化物微粒子が相互に介在しているため同種の酸化物微粒子どうしのシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。

【0039】さらに本発明の複合酸化物では、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。そのため、凝集粒子の表面と内部とで酸化物種を種々調整することで、複合酸化物を構成する各金属酸化物の特徴がそれぞれ発現される。この効果は触媒金属を担持して触媒としたときに顕著に現れる。そこで本発明の排ガス浄化用触媒では、本発明の複合酸化物に触媒金属を担持している。

【0040】平均直径 50 nm 以下の微粒子とは一次粒子をいい、平均粒径 20 μm 以下の凝集粒子とは微粒子（一次粒子）が凝集してなる二次粒子をいう。なお平均直径とは平均粒径と同義であり、本明細書では微粒子の平均粒径を「平均直径」といい、凝集粒子の平均粒径を「平均粒径」と表現を区別している。

【0041】微粒子の平均直径が 50 nm を超えると酸化物の比表面積が低下し浄化活性が低下するようになる。微粒子の平均直径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は 5 nm 以上となる。なお一次粒子の平均直径は 30 nm 以下であることがより望ましく、20 nm 以下であることがさらに望ましい。

【0042】また凝集粒子の平均粒径は 20 μm 以下であることが必要である。凝集粒子の平均粒径が 20 μm を超えると、活性が低下するとともに、担体層の強度が低下する場合がある。凝集粒子の平均粒径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は 1 μm 以上となる。なお凝集粒子の平均粒径は 15 μm 以下がより望ましく、8 μm 以下であることがさらに望ましい。

【0043】凝集粒子の表面とは、凝集粒子の最表面から深さ 1 ~ 7 μm の範囲をいうが、深さ 1 ~ 5 μm の範囲とするのが望ましく、深さ 1 ~ 3 μm の範囲とするのがさらに望ましい。また凝集粒子の内部とは、上記表面の範囲を除いた部分をいう。そして表面と内部とで金属元素の分布が異なる程度は、引き出される特性に応じて種々選択できるが、例えば金属元素 A が表面に金属元素 A の全量に対して 60 ~ 90 mol% の範囲で存在するとともに内部に 10 ~ 40 mol% の範囲で存在するように構成すれば、表面に多く存在する金属元素 A の酸化物の特性が強く発現されるようになる。また凝集粒子の表面では、金属元素 A の酸化物微粒子の間に他の金属元素 B あるいは金属元素 C の酸化物微粒子が介在し、凝集粒子の内部では他の金属元素 B あるいは金属元素 C の酸化物微粒子の間に金属元素 A の酸化物微粒子が介在するようになるので、同種の金属酸化物どうしの凝集が抑制され耐熱性が向上する。表面の金属元素 A が 90 mol% より多くなったり、内部の金属元素 A が 40 mol% より多くなると、上記効果の発現が困難となる。

【0044】以下、金属元素を具体的に例示して説明する。

【0045】例えば複数種の金属元素を Al, Ce 及び Zr とすれば、凝集粒子には  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  及び  $ZrO_2$  がそれぞれ

平均直径50nm以下の微粒子として存在しているので、異種の酸化物が介在することによってシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。したがって本発明の複合酸化物又は触媒は、大気中1000°Cで10時間の耐久試験後も $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。また微粒子どうしが高分散で存在しているので、CeO<sub>2</sub>の比表面積が大きく高い酸素吸蔵放出能が発現される。

【0046】この複合酸化物又は触媒においては、CeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>は少なくとも一部が固溶体となっていることが望ましい。これによりCeO<sub>2</sub>の耐熱性がさらに向上し、高温耐久後もさらに高い酸素吸蔵放出能が発現される。

【0047】そして例えば凝集粒子の表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多い構成とすれば、CeO<sub>2</sub>の表面濃度が低下するため、凝集粒子表面にRhを担持した場合にRhのCeO<sub>2</sub>への固溶による劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は、全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の60~90mol%であることが望ましい。表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0048】また表面にCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体が多い構成とすれば、凝集粒子表面にPtを担持した場合にPtの粒成長を抑制できるとともに初期活性が向上する。さらに触媒金属とCeO<sub>2</sub>との接触界面が増加するため、過渡領域における酸素吸蔵放出能が向上するとともに触媒金属の粒成長を抑制することができ、耐熱性が著しく向上する。この場合には、凝集粒子の表面のCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体量は、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面のCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0049】またこの複合酸化物又は触媒においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることが望ましい。これによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶によるCeO<sub>2</sub>の酸素吸蔵放出能の低下を抑制することができる。希土類元素酸化物の90mol%以上がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も好ましい。

【0050】そしてLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の70mol%以上がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶し、かつ凝集粒子の表面にLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が固溶したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く、内部にCeO<sub>2</sub>又はCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体が多い構成とすれば、高い酸素吸蔵放出能を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、900°C以上の高温領域で使用されるストイキバーン用の排ガス浄化用触媒としてきわめて好適である。この場合には、凝集粒子の表面のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が固溶したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が固溶したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の全量の60~90mol%であることが望ましい。表面のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が固溶したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0051】本発明の複合酸化物又は触媒において、例えば複数種の金属元素をAl及びCeとすれば、凝集粒子中にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCeO<sub>2</sub>がそれぞれ平均直径50nm以下の微粒子として存在しているため、異種の酸化物が介在することによってシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。したがってこの複合酸化物又は触媒は、大気中800°Cで5時間の耐久試験後も $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。またCeO<sub>2</sub>は粒成長が抑制されているため、リッチ~リーン変動雰囲気下における触媒金属（特にPt）の粒

子中にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>がそれぞれ平均直径50nm以下の微粒子として存在しているので、耐熱性が向上する。したがってこの複合酸化物は、大気中800°Cで5時間の耐久試験後も、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。またTiO<sub>2</sub>が存在しているため、触媒の耐硫黄被毒性が向上する。

【0052】この複合酸化物又は触媒においては、ZrO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>は少なくとも一部が固溶体となっていることが望ましい。これによりTiO<sub>2</sub>の耐熱性が向上し、高温耐久後も高い耐硫黄被毒性が発現される。

【0053】そして例えば凝集粒子の表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多い構成とすれば、触媒金属を安定して担持することができ触媒の耐久性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は、全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の60~90mol%であることが望ましい。表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0054】また凝集粒子の表面にZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体が多い構成とすれば、SO<sub>x</sub>が付着しにくくなり触媒の耐硫黄被毒性が格段に向上する。この場合には、凝集粒子の表面のZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体量は、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面のZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0055】またこの複合酸化物又は触媒においては、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることが望ましい。これによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶によるZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体の耐硫黄被毒性の低下が抑制される。希土類元素酸化物の90mol%以上がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も好ましい。

【0056】そしてLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の70mol%以上がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に固溶し、かつ凝集粒子の表面にZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体が多い構成とした担体から調製された触媒は、高い耐硫黄被毒性を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、SO<sub>x</sub>を含む雰囲気下における高温耐久後にもきわめて高い活性が発現される。この場合には、凝集粒子の表面のZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体量は、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面のZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0057】本発明の複合酸化物又は触媒において、例えば複数種の金属元素をAl及びCeとすれば、凝集粒子中にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCeO<sub>2</sub>がそれぞれ平均直径50nm以下の微粒子として存在しているため、異種の酸化物が介在することによってシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。したがってこの複合酸化物又は触媒は、大気中800°Cで5時間の耐久試験後も $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。またCeO<sub>2</sub>は粒成長が抑制されているため、リッチ~リーン変動雰囲気下における触媒金属（特にPt）の粒

成長を抑制することができる。

【0058】そして例えば凝集粒子の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い構成とすれば、 $\text{CeO}_2$  の表面濃度が低下するため、Rhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 60～90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0059】また凝集粒子の表面に  $\text{CeO}_2$  が多い構成とすれば、担体表面の活性な酸素種が増加し、触媒の早期活性化が可能となる。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{CeO}_2$  量は、全  $\text{CeO}_2$  量の 60～90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{CeO}_2$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0060】この複合酸化物又は触媒において、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の 70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることが望ましい。これにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の 90mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が最も好ましい。

【0061】そして  $\text{La}_2\text{O}_3$  の 70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶し、かつ凝集粒子の表面に  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い構成とした担体から調製された触媒では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が格段に向上し  $\text{CeO}_2$  粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も  $\text{CeO}_2$  の比表面積が高く維持されるため、触媒金属の粒成長を格段に抑制することができ耐久性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  全量の 60～90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{La}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0062】本発明の複合酸化物又は触媒においては、例えば複数種の金属元素を Al, Ce, Zr 及び Y とし、 $\text{CeO}_2$  中への  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の固溶率が 10モル%以下であり、 $\text{ZrO}_2$ への  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の固溶率が 90モル%以上とするのが好ましい。この場合には、凝集粒子中に  $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物粉末と  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$  固溶体粉末とが微粒子状態で共存するため、リーン定常耐久試験後にも触媒金属（特に Pt）の粒成長が抑制され高い活性を示す触媒とができる。

【0063】この複合酸化物又は触媒では、平均粒径が 20 $\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  からなる金属酸化物又は固溶体がそれぞれ平均粒径 50nm 以下の微粒子として分散しているため、異種の酸化物が介在することによってシンタリングが抑制され耐熱性が向上する。したがってこの複合酸化物（触媒）は、大気中 800°Cで 5 時間の耐久試験後も 50m²/g 以上の比表面積を有している。これにより触媒金属を一層高分散状態で担持することができ、粒成長を一層抑制できることともに HC の低温着火性が格段に向上する。

【0064】またこの複合酸化物又は触媒において、例えば表面に Al 及び Ce が多い構成とすればストイキオイド気下での活性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CeO}_2$  量は、全  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量及び全  $\text{CeO}_2$  量のそれぞれ 60～90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CeO}_2$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。また表面に Zr 及び Y が多い構成とすればリーン定常時の活性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の  $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量は、全  $\text{ZrO}_2$  量及び全  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量のそれぞれ 60～90mol%であることが望ましい。表面の  $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0065】この複合酸化物又は触媒において、凝集粒子はさらに Y 以外の希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の 70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることが望ましい。これにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の 90mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が最も好ましい。

【0066】そして  $\text{La}_2\text{O}_3$  の 70mol%以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に固溶することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性が格段に向上し  $\text{CeO}_2$  粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も  $\text{CeO}_2$  の比表面積が高く維持されるため、触媒金属の粒成長を一層抑制することができ高活性が維持される。

【0067】また本発明のもう一つの複合酸化物又は触媒では、平均直径 50nm 以下の第 1 酸化物相の微粒子と第 2 酸化物相とは異なる平均直径 50nm 以下の第 2 酸化物相の微粒子とが凝集した平均粒径が 20 $\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子よりなり、第 1 酸化物相からなる微粒子はアスペクト比 30 以下の結晶を形成しており、かつ第 2 酸化物相からなる微粒子と互いに高分散して凝集粒子を構成している。この複合酸化物又は触媒は、大気中にて 700°Cで 5 時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が 10nm 以下に維持される特性を有し、耐熱性にきわめて優れている。以下、第 1 酸化物相を A 相、第 2 酸化物相を B 相という。

【0068】この複合酸化物又は触媒において、凝集粒子内では A 相の微粒子はアスペクト比 30 以内の結晶として安定して存在し、B 相の微粒子間に介在することで互いの相の粒成長が抑制される。また A 相の微粒子は結晶として安定して存在しているので、表面の安定性が向上する。したがってこの複合酸化物を担体として用いた触媒は、耐熱性が向上するとともに、耐硫黄被毒性も向上する。A 相の微粒子のアスペクト比が 30 を超えると、結晶としての安定性が低下するようになる。好ましくは 20 以下、さらに好ましくは 10 以下がよい。

【0069】A 相と B 相は、各相に含まれる金属元素の総モル比で A 相 : B 相 = 1 : 0.1～1 : 4 の範囲とすることが好ましい。A 相及び B 相がこの範囲から外れると

粒成長の抑制が困難となり、安定性も低下するようになる。

【0070】上記凝集粒子は、平均直径が100nm以下のA相の微粒子と平均直径が30nm以下のB相の微粒子とかなり、A相からなる微粒子は粒子間に5~20nmの細孔を有しあつこの細孔は中心細孔径±2nmの範囲に全細孔の50%以上を占め、B相からなる微粒子の大部分はこの細孔内に分散している構成とすることも好ましい。このような複合酸化物では、凝集粒子内では平均直径と相とが異なる少なくとも2種の微粒子が分散しているので、互いの相の微粒子の粒成長が抑制される。またA相は細孔が制御されているので、比表面積の低下が抑制され、A相と他相との固相反応性が抑制されている。したがってこの複合酸化物を用いた触媒は、耐熱性にきわめて優れている。

【0071】この複合酸化物又は触媒は、A相及びB相とは異なる第3酸化物相(C相)からなる微粒子をさらに含むことができる。C相からなる粒子は大部分がA相の細孔内に分散していることが好ましい。

【0072】A相、B相あるいはC相は、Al, Ce, Zr, Si, Ti, Mg, La及びPrから選ばれる少なくとも2種の金属の複合酸化物又は固溶体であることが好ましい。例えばA相を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶相とし、B相を $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固溶体相とすれば、A相に担持された触媒金属は安定化されて耐熱性が向上し、B相によって耐硫黄被毒性が発現される。

【0073】この複合酸化物又は触媒において、B相からなる微粒子の平均直径が30nmを超えると、比表面積が低下するとともに触媒金属の分散性が低下する。したがって触媒の活性が低下するので好ましくない。また、A相からなる微粒子の平均直径が100nmを超えると100nm以下の細孔容積が減少し、触媒金属の分散性が低下し活性が低下する。

【0074】さらに、A相からなる微粒子の細孔が5nmより小さいと細孔の閉塞が生じやすくなり、20nmより大きいと粒子の粒成長が大きく比表面積が低下し好ましくない。またA相からなる微粒子の細孔の細孔分布が広くなると、触媒金属の担持効率が低下する不具合があるので、細孔分布は5nm以上20nm以下、より好ましくは7nm以上15nm以下の範囲が望ましい。

【0075】この複合酸化物又は触媒においても、凝集粒子はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶していることが望ましい。これにより $\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐熱性が向上するとともに、例えば希土類元素酸化物の固溶による $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固溶体の耐硫黄被毒性の低下が抑制される。希土類元素酸化物の90mol%以上が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶していることがさらに望ましい。またこの希土類元素酸化物としては、La, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が最も好ましい。

【0076】例えば $\text{La}_2\text{O}_3$ の70mol%以上が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に固溶し、かつ $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固溶体相を含む構成とした担体から調製された触媒は、高い耐硫黄被毒性を有するとともに耐熱性が格段に向かうため、 $\text{SO}_x$ を含む雰囲気下における高温耐久後にもきわめて高い活性が発現される。

【0077】また本発明の排ガス浄化用触媒は、担体基材と、A相を含む第1担体と第2担体に担持された触媒金属とよりなり担体基材の表面に形成された第1触媒層と、B相を含む第2担体と第2担体に担持された触媒金属とよりなり第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、から構成し、第1担体及び第2担体の少なくとも一方には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20μm以下の凝集粒子を含む構成とすることができる。

【0078】第1触媒層と第2触媒層の厚さには特に制限がないが、共に50~500μmとすることが望ましい。この厚さがこの範囲より少ないと触媒金属が高密度に担持されるため耐久性が低下し、この範囲より厚く形成すると触媒層内へのガス拡散が阻害され、あるいは使用時の振動によって触媒層が剥離したりする不具合がある。

【0079】微粒子の平均直径が50nmを超えると酸化物の比表面積が低下し浄化活性が低下するようになる。微粒子の平均直径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は5nm以上となる。なお微粒子の平均直径は30nm以下であることが望ましく、20nm以下であることがより望ましい。

【0080】また凝集粒子の平均粒径は20μm以下であることが必要である。凝集粒子の平均粒径が20μmを超えると、活性が低下するとともに、担体層の強度が低下する場合がある。凝集粒子の平均粒径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は1μm以上となる。なお凝集粒子の平均粒径は15μm以下が望ましく、8μm以下であることがより望ましい。

【0081】凝集粒子は、第1担体及び第2担体のどちらに含めてもよいが、主にPtを担持する際にその特性が有効に発揮され、Ptは高温酸化雰囲気下で粒成長しやすいなどの理由から、第2触媒層に比べて温度が上昇しにくい下層の第1担体に含めて第1触媒層を形成することが好ましい。この場合、第2担体としては種々の金属酸化物を用いることができるが、例えば触媒金属としてRhを用いる際にはRhと担体との固相反応性が低い点で有利な $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が好ましい。また中空状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いることも望ましい。中空状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を第2担体に用いて第2触媒層を構成すれば、下層の第1触媒層へのガスの拡散が阻害されず初期活性を改善でき、また耐久性がさらに向上する。

【0082】中空状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ とは、例えばアルミニウム1モルに対してランタンを0.01~0.08モル含み、一次粒子径が200nm以上で、かつ比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上であ

り、殻厚が100nm以下の中空状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子をいう。この中空状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は、水溶性アルミニウム化合物と水溶性ランタン化合物が溶解されアルミニウム1モルに対してランタンを0.01~0.08モル含む水溶液を有機溶媒及び分散剤と混合してW/O型エマルジョンを形成し、このW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより製造することができる。

【0083】なお第1担体及び第2担体に担持される触媒金属は、同種であってもよいし異種であってもよい。

【0084】例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ からなり表面に $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 固溶体が多い凝集粒子からなる複合酸化物を担体層の第1触媒層(下層)に用いた触媒とすれば、下層表面近傍から上層にかけて、従来の二層コート触媒よりも広い範囲で雰囲気変動の緩和を行うことが可能となり、下層ばかりでなく上層の活性をも向上させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 固溶体量は、凝集粒子中の $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 固溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0085】さらに下層及び上層に、第1担体又は第2担体と反応しにくい触媒金属をそれぞれ担持すれば、触媒金属と酸化物担体との固相反応による活性劣化を抑制することができる。

【0086】そして $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第2触媒層(上層)に用いた触媒とすれば、 $\text{CeO}_2$ との固相反応により失活しやすいRhなどを担持した場合にもその活性低下を抑制でき、かつ触媒の最表面付近でも酸素吸蔵放出能による雰囲気変動緩和が可能となるので、触媒の早期ライトオフが可能となる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0087】また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{TiO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第1触媒層(下層)に用いた触媒とすれば、下層に担持された触媒金属をより安定化することが可能となり、上層に第2触媒層が存在しても下層側の触媒金属をより低温域から活性化させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0088】また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{TiO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固溶体が多い複合酸化物を担体層の第2触媒層(上層)に用いた触媒とすれば、触媒金属上への $\text{SO}_x$ の付着を抑制し、耐硫黄被毒性を向上させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固溶体量は、凝集粒子中の $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固溶体全量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固

溶体量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0089】さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CeO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{CeO}_2$ が多い複合酸化物を担体層の第1触媒層(下層)に用いた触媒とすれば、担体層のより深い部分から活性な酸素を放出することが可能となり、上層に比べてガス到達が遅く触媒金属が活性化しにくい下層側の浄化能力を早期に発現させることができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{CeO}_2$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{CeO}_2$ 量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{CeO}_2$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0090】また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CeO}_2$ からなり凝集粒子の表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第2触媒層(上層)に用いた触媒とすれば、下層に比べより厳しい熱履歴にさらされる上層側の $\text{CeO}_2$ の耐熱性が向上し、上層の触媒金属の劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0091】そして $\text{CeO}_2$ 中への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が10モル%以下であり $\text{ZrO}_2$ への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が90モル%以上であって、凝集粒子の表面に $\text{CeO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第1触媒層(下層)に用いた触媒とすれば、ストイキ近傍での下層からの酸素の放出効率を上げることが可能となり、触媒の低温活性が向上する。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{CeO}_2$ 量及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{CeO}_2$ 量及び全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量のそれぞれ60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{CeO}_2$ 量及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0092】また表面に $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ が多い凝集粒子を第1触媒層に用いた場合には、リーン雰囲気下での触媒金属の劣化を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{ZrO}_2$ 量及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{ZrO}_2$ 量及び全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量のそれぞれ60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{ZrO}_2$ 量及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0093】また $\text{CeO}_2$ 中への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が10モル%以下であり $\text{ZrO}_2$ への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が90モル%以上であって、凝集粒子の表面に $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ が多い複合酸化物を担体層の第2触媒層(上層)に用いた触媒とすれば、下層に比べより大きな雰囲気変動にさらされより強いリーンガスと接触する上層において、触媒金属の粒成長を抑制し、失活を抑制することができる。この場合には、凝集粒子の表面の $\text{ZrO}_2$ 量及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は、凝集粒子中の全 $\text{ZrO}_2$ 量及び全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量のそれぞれ60~90mol%であることが望ましい。表面の $\text{ZrO}_2$ 量及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量がこの範囲から外れると、上記効果の発現が困難となる。

【0094】なお、 $\text{CeO}_2$ 中への $\text{Y}_2\text{O}_3$ の固溶率が10mol%を超えると $\text{CeO}_2$ 上の貴金属の安定性が低下する不具合があ

り、 $ZrO_2$ への $Y_2O_3$ の固溶率が90mol%より少ないと $ZrO_2$ の熱安定性が低下する不具合がある。

【0095】本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、担体層には、複数種の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20 $\mu m$ 以下の凝集粒子とゼオライト粒子とを含む担体を用いている。この凝集粒子は平均直径が50nm以下の微粒子が凝集してなるので、前述したようにそれぞれの微粒子の粒成長が抑制される。また表面の安定性も向上する。したがってこの凝集粒子を担体として用いた触媒では、高温雰囲気における触媒金属の粒成長が抑制され高い耐熱性を有している。

【0096】微粒子の平均直径が50nmを超えると、酸化物の比表面積が低下するとともに触媒金属の分散性が低下し、浄化活性が低下するようになる。微粒子の平均直径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は5nm以上となる。なお一次粒子の平均直径は30nm以下であることがより望ましく、20nm以下であることがさらに望ましい。

【0097】また凝集粒子の平均粒径は20 $\mu m$ 以下であることが必要である。凝集粒子の平均粒径が20 $\mu m$ を超えると、活性が低下するとともに、担体層の強度が低下する場合がある。凝集粒子の平均粒径の下限は特に制限がないが、本発明の製造方法によれば通常は1 $\mu m$ 以上となる。なお凝集粒子の平均粒径は15 $\mu m$ 以下がより望ましく、8 $\mu m$ 以下であることがさらに望ましい。

【0098】そして凝集粒子とゼオライト粒子とを含むことで、触媒金属が活性温度に達しない低温域ではHCがゼオライトに吸着保持され、高温となってゼオライトから放出されたHCは十分に活性化している触媒金属によって酸化浄化される。したがって低温域からHCの排出を抑制することができる。また上記したように触媒金属は粒成長が抑制されているので、高温耐久後も高いHC浄化率が発現される。

【0099】凝集粒子とゼオライト粒子の混合比率は、重量比で凝集粒子：ゼオライト=1:1～1:5の範囲とすることが望ましい。ゼオライトがこの範囲より少ないとHC吸着量が不足し、凝集粒子がこの範囲より少ないと貴金属の安定化効果を十分に発現できない。

【0100】また凝集粒子は、La, Nd, Mg及びCaから選ばれる少なくとも一種の酸化物をさらに含むことが望ましい。このような酸化物を含むことで耐熱性がさらに向上する。

【0101】担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、下層の表面に形成され複数の金属元素の酸化物が平均直径50nm以下の微粒子として分散してなり表面と内部とで金属元素の分布が異なる平均粒径が20 $\mu m$ 以下の凝集粒子を含む上層との少なくとも二層構造の触媒とすることもできる。

【0102】このような構成とすることで、下層に吸着された後放出されたHCは必ず上層を通過するので、触媒金属とHCとの接触確率が高まりHCの浄化率が向上する。また上層に $CeO_2$ などの酸素吸蔵放出能をもつ微細な酸化物が存在していれば、広い温度範囲にわたって雰囲気調整を行うことが可能となり、HCの酸化に好適なタイミングでHCを脱離・浄化することができるため、低温活性が一層向上する。

【0103】この場合には、上層の厚さは10～500 $\mu m$ とすることが望ましい。上層の厚さがこの範囲より厚くなるとHCが下層に到達するのが妨げられるために吸着量が低下する。またこの範囲より薄くなると、触媒金属が高密度で担持されることとなるために触媒金属の粒成長が生じやすくなる。そして下層の厚さは100～500 $\mu m$ とすることが望ましい。下層の厚さがこの範囲より薄いとHC吸着量が低下し、この範囲より厚くなると使用時に剥離などの不具合が生じる。

【0104】このように下層と上層とからなる担体層をもつ本発明の触媒においては、下層と上層とで異種の触媒金属を担持することも好ましい。このようにすれば、触媒金属どうしの固相反応を抑制することが可能となり、活性低下をさらに抑制することができる。

【0105】本発明の排ガス浄化用触媒における担体基材としては、コーチェライトあるいはメタルなどから形成されたものが用いられ、その形状はペレット状あるいはハニカム状とができる。

【0106】触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cu及びAuから選ばれる少なくとも一種を用いることができ、各種複合酸化物の特性に応じてリーンバーン用、ストイキバーン用、変動雰囲気用、低温用、高温用などに使い分けることができる。その担持量は、触媒1リットル当たり0.1～20gとすることができる。触媒金属の担持量がこの範囲より少ないと活性が低く、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストが上昇する。

【0107】本発明の複合酸化物又は触媒において、少なくとも2種の金属の酸化物相をそれぞれ前述のように定義してA相及びB相とし、希土類元素あるいはMg及びCaから選ばれる少なくとも一種の酸化物をC相とするとき、A相とB相の比率は特に制限されないが、酸化物のモル比でA相:B相=0.05:1～1:1の範囲が望ましい。またC相は、酸化物のモル比でA相:C相=1:0.005～1:0.05の範囲が望ましい。C相がこの範囲よりも少ないと耐熱性が低下し、C相がこの範囲よりも多くなるとA相又はB相が相対的に減少することにより活性が低下するようになる。

【0108】また担体層の形成量は、担体基材1リットルあたり50～500gの範囲が好ましい。各層の形成量がこの範囲より少ないと特性の発現が困難となり、この範囲より厚くなると使用時に剥離などの不具合が生じる場

合がある。下層と上層とからなる二層のコート層をもつ触媒の場合には、二層の合計が上記範囲となるようにすればよい。

【0109】そして上記複合酸化物を製造する本発明の複合酸化物の製造方法では、金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成している。この方法を逐次共沈法と称する。この逐次共沈法によれば、先ず先に添加された水溶液から酸塩が中和され金属水酸化物として析出する。そして後から添加された酸塩水溶液が中和されると、新しい金属水酸化物は先に生成している析出物を核としてその表面に優先的に析出し、沈殿する。あるいは析出物を介在物としてその粒界に析出し、沈殿する。この沈殿物を焼成することで複合酸化物が製造される。

【0110】また金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それらの沈殿を混合してから焼成しても本発明の複合酸化物を製造することができる。

【0111】そして上記製造方法で得られた複合酸化物は、平均直径50nm以下の微粒子状をなす複数種の金属元素の酸化物が凝集した平均粒径が20μm以下の凝集粒子からなり、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。

【0112】上記した本発明の製造方法における沈殿生成の具体例とその望ましい組成を以下に列挙する。好ましい組成比は全てモル比で示す。各例において、沈殿の生成を記載の順に逐次行えば前者の逐次共沈法を行うことに相当し、沈殿の生成を別々に行った後に混合すれば後者の製造方法を行うことに相当する。

(1) Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第1沈殿を生成し、Alを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成する。

【0113】第1沈殿中のAl : Ce+Zrが0.1 : 1~19 : 1であり、かつCe : Zrが0.95 : 0.05~0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Al : Ce+Zrが1 : 1~10 : 1、Ce : Zrが0.75 : 0.25~0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が6 : 1~1 : 17の範囲が好ましく、3.5 : 1~1 : 9の範囲がより好ましい。

(2) Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第2沈殿を生成する。

【0114】第2沈殿中のAl : Ce+Zrが0.1 : 1~19 : 1であり、かつCe : Zrが0.95 : 0.05~0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Al : Ce+Zrが1 : 1~10 : 1、Ce : Zrが0.75 : 0.25~0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が6 : 1~1 : 17の範囲が好ましく、3.5 : 1~1 : 9の範囲がより好ましい。

(3) Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第2沈殿を生成する。

【0115】第2沈殿中のCe : Zrが0.95 : 0.05~0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Ce : Zrが0.75 : 0.25~0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が1 : 20~4 : 4の範囲が好ましく、1 : 9.4~3 : 1の範囲がより好ましい。

(4) Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第1沈殿を生成し、Alを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成する。

【0116】第1沈殿中のCe : Zrが0.95 : 0.05~0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Ce : Zrが0.75 : 0.25~0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が1 : 20~4 : 4の範囲が好ましく、1 : 9.4~3 : 1の範囲がより好ましい。

(5) 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第1沈殿を生成し、Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第2沈殿を生成する。

【0117】(3)の条件に加え、Al : 希土類元素が1 : 0.005~1 : 0.1の範囲が好ましく、1 : 0.008~1 : 0.05の範囲がより好ましい。

(6) Ce及びZrを含む水溶液からCe及びZrを含む第1沈殿を生成し、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成する。

【0118】(4)の条件に加え、Al : 希土類元素が1 : 0.005~1 : 0.05の範囲が好ましく、1 : 0.008~1 : 0.05の範囲がより好ましい。

(7) 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第1沈殿を生成し、Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第2沈殿を生成する。

【0119】(2)の条件に加え、第1沈殿中でAl : 希土類元素が1 : 0.005~1 : 0.1の範囲が好ましく、1 : 0.008~1 : 0.05の範囲がより好ましい。

(8) Al, Ce及びZrを含む水溶液からAl, Ce及びZrを含む第1沈殿を生成し、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成する。

【0120】(1)の条件に加え、第2沈殿中でAl : 希土類元素が1 : 0.005~1 : 0.1の範囲が好ましく、1 : 0.008~1 : 0.05の範囲がより好ましい。

(9) Al, Zr及びTiを含む水溶液からAl, Zr及びTiを含む第1沈殿を生成し、Alを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成する。

【0121】第1沈殿中のAl : Zr+Tiが0.1 : 1~19 : 1であり、かつZr : Tiが0.9 : 0.1~0.2 : 0.8の範囲が好ましく、Al : Zr+Tiが1 : 1~10 : 1、Zr : Tiが0.75 : 0.25~0.35 : 0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿 : 第2沈殿が6 : 1

～1：17の範囲が好ましく、3.5：1～1：9の範囲がより好ましい。

(10) Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、Al、Zr及びTiを含む水溶液からAl、Zr及びTiを含む第2沈殿を生成する。

【0122】第2沈殿中のAl：Zr+Tiが0.1：1～19：1であり、かつZr：Tiが0.9：0.1～0.2：0.8の範囲が好ましく、Al：Zr+Tiが1：1～10：1、Zr：Tiが0.75：0.25～0.35：0.65の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿：第2沈殿が6：1～1：17の範囲が好ましく、3.5：1～1：9の範囲がより好ましい。

(11) Al、Zr及びTiを含む水溶液からAl、Zr及びTiを含む第1沈殿を生成し、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成する。

【0123】(9)の条件に加え、第2沈殿中でAl：希土類元素が1：0.005～1：0.1の範囲が好ましく、1：0.008～1：0.05の範囲がより好ましい。

(12) 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第1沈殿を生成し、Al、Zr及びTiを含む水溶液からAl、Zr及びTiを含む第2沈殿を生成する。

【0124】(10)の条件に加え、第1沈殿中でAl：希土類元素が1：0.005～1：0.1の範囲が好ましく、1：0.008～1：0.05の範囲がより好ましい。

(13) Alを含む水溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成する。

【0125】第2沈殿中のAl：Ceが1：0.5～1：10の範囲が好ましく、1：1～1：5の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿：第2沈殿が1：5～9：1の範囲が好ましく、1：2.5～5：1の範囲がより好ましい。

(14) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、Alを含む水溶液からAlを含む第2沈殿を生成する。

【0126】第1沈殿中のAl：Ceが1：0.5～1：10の範囲が好ましく、1：1～1：5の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿：第2沈殿が1：5～9：1の範囲が好ましく、1：2.5～5：1の範囲がより好ましい。

(15) 希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から希土類元素の一種及びAlを含む第1沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成する。

【0127】(13)の条件に加え、第1沈殿中でAl：希土類元素が1：0.005～1：0.1の範囲が好ましく、1：0.008～1：0.05の範囲がより好ましい。

(16) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、希土類元素の一種及びAlを含む水溶液から

希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成する。

【0128】(14)の条件に加え、第2沈殿中でAl：希土類元素が1：0.005～1：0.1の範囲が好ましく、1：0.008～1：0.05の範囲がより好ましい。

(17) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第2沈殿を生成する。

【0129】第1沈殿中のAl：Ceが1：0.5～1：10の範囲が好ましく、1：1～1：5の範囲がより好ましい。また第2沈殿中のZr：Yが0.8：0.2～0.2：0.8の範囲が好ましく、0.7：0.3～0.3：0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿：第2沈殿が1：0.5～1：4の範囲が好ましく、1：1～1：2の範囲がより好ましい。

(18) Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第1沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成する。

【0130】第2沈殿中のAl：Ceが1：0.5～1：10の範囲が好ましく、1：1～1：5の範囲がより好ましい。また第1沈殿中のZr：Yが0.8：0.2～0.2：0.8の範囲が好ましく、0.7：0.3～0.3：0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第2沈殿：第1沈殿が1：0.5～1：4の範囲が好ましく、1：1～1：2の範囲がより好ましい。

(19) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、Al、Zr及びYを含む水溶液からAl、Zr及びYを含む第2沈殿を生成する。

【0131】第1沈殿中のAl：Ceが1：0.5～1：10の範囲が好ましく、1：1～1：5の範囲がより好ましい。また第2沈殿中のAl：Zr+Yが1：8～4：1の範囲が好ましく、1：5～2：1の範囲がより好ましい。そしてZr：Yが0.8：0.2～0.2：0.8の範囲が好ましく、0.7：0.3～0.3：0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿：第2沈殿が1：0.6～1：4.2の範囲が好ましく、1：1.2～1：2.2の範囲がより好ましい。

(20) Al、Zr及びYを含む水溶液からAl、Zr及びYを含む第1沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第2沈殿を生成する。

【0132】第2沈殿中のAl：Ceが1：0.5～1：10の範囲が好ましく、1：1～1：5の範囲がより好ましい。また第1沈殿中のAl：Zr+Yが1：8～4：1の範囲が好ましく、1：5～2：1の範囲がより好ましい。そしてZr：Yが0.8：0.2～0.2：0.8の範囲が好ましく、0.7：0.3～0.3：0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第2沈殿：第1沈殿が1：0.6～1：4.2の範囲が好ましく、1：1.2～1：2.2の範囲がより好ましい。

(21) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、Yを除く希土類元素の一種及びAlを含む水

溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第3沈殿を生成する。

【0133】第1沈殿中のAl:Ceが1:0.5~1:10の範囲が好ましく、1:1~1:5の範囲がより好ましい。第2沈殿中のAlが第1沈殿中のAlの0.1~10倍であることが好ましく、0.2~5倍であることがより好ましい。かつ第2沈殿中のAlと、Yを除く希土類元素が1:0.005~1:0.1の範囲が好ましく、1:0.008~1:0.05の範囲がより好ましい。そして第3沈殿中のZr:Yが0.8:0.2~0.2:0.8の範囲が好ましく、0.7:0.3~0.3:0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿:第3沈殿が1:0.5~1:4の範囲が好ましく、1:1~1:2の範囲がより好ましい。

(22) Zr及びYを含む水溶液からZr及びYを含む第1沈殿を生成し、Yを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第3沈殿を生成する。

【0134】第3沈殿中のAl:Ceが1:0.5~1:10の範囲が好ましく、1:1~1:5の範囲がより好ましい。第2沈殿中のAlが第3沈殿中のAlの0.1~10倍であることが好ましく、0.2~5倍であることがより好ましい。かつ第2沈殿中のAlと、Yを除く希土類元素が1:0.005~1:0.1の範囲が好ましく、1:0.008~1:0.05の範囲がより好ましい。そして第1沈殿中のZr:Yが0.8:0.2~0.2:0.8の範囲が好ましく、0.7:0.3~0.3:0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第3沈殿:第1沈殿が1:0.5~1:4の範囲が好ましく、1:1~1:2の範囲がより好ましい。

(23) Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第1沈殿を生成し、Yを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、Al, Zr及びYを含む水溶液からAl, Zr及びYを含む第3沈殿を生成する。

【0135】第1沈殿中のAl:Ceが1:0.5~1:10の範囲が好ましく、1:1~1:5の範囲がより好ましい。第2沈殿中のAlが第1沈殿中のAlの0.1~10倍であることが好ましく、0.2~5倍であることがより好ましい。かつ第2沈殿中のAlと、Yを除く希土類元素が1:0.005~1:0.1の範囲が好ましく、1:0.008~1:0.05の範囲がより好ましい。そして第3沈殿中のAl:Zr+Yが1:8~4:1の範囲が好ましく、1:5~2:1の範囲がより好ましい。かつZr:Yが0.8:0.2~0.2:0.8の範囲が好ましく、0.7:0.3~0.3:0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第1沈殿:第3沈殿が1:0.5~1:4の範囲が好ましく、1:1~1:2の範囲がより好ましい。

(24) Al, Zr及びYを含む水溶液からAl, Zr及びYを含む第1沈殿を生成し、Yを除く希土類元素の一種及びAlを含む水溶液からYを除く希土類元素の一種及びAlを含む第2沈殿を生成し、Al及びCeを含む水溶液からAl及びCeを含む第3沈殿を生成する。

【0136】第3沈殿中のAl:Ceが1:0.5~1:10の範囲が好ましく、1:1~1:5の範囲がより好ましい。第2沈殿中のAlが第3沈殿中のAlの0.1~10倍であることが好ましく、0.2~5倍であることがより好ましい。かつ第2沈殿中のAlと、Yを除く希土類元素が1:0.005~1:0.1の範囲が好ましく、1:0.008~1:0.05の範囲がより好ましい。そして第1沈殿中のAl:Zr+Yが1:8~4:1の範囲が好ましく、1:5~2:1の範囲がより好ましい。かつZr:Yが0.8:0.2~0.2:0.8の範囲が好ましく、0.7:0.3~0.3:0.7の範囲がより好ましい。さらに金属元素の総量で表記して、第3沈殿:第1沈殿が1:0.5~1:4の範囲が好ましく、1:1~1:2の範囲がより好ましい。

【0137】また本発明の一つの製造方法では、複数種の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それぞれの沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成している。この方法によっても本発明の複合酸化物を製造することができる。

【0138】さらに本発明のもう一つの製造方法では、複数種の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成している。この方法によっても本発明の複合酸化物を製造することができる。

【0139】さらにもう一つの本発明の製造方法では、複数種の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行った後に得られた沈殿物を焼成している。

【0140】すなわち本発明の製造方法によって得られる複合酸化物では、一次粒子が凝集して生成する凝集粒子において、中心部分と表面部分とで金属元素の分布が異なることとなり、用いる酸塩の種類を適切に選択することで前述した本発明の複合酸化物を容易に製造すること

とができる。

【0141】酸塩としては必要とされる水又はアルコールへの溶解度を有するものであれば特に制限がないが、硝酸塩が特に好ましく用いられる。アルカリ溶液としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。焼成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、アルカリ溶液のpHは、8以上であることがより好ましい。

【0142】沈殿の析出方法には様々な調節方法があり、アンモニア水などを瞬時に添加し強攪拌する方法や、過酸化水素などを加えることで酸化物前駆体の沈殿し始めるpHを調節した後、アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。またアンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは10分以上で中和させる方法や、pHをモニターしながら段階的に中和する又は所定のpHに保つような緩衝溶液を添加する方法などがある。

【0143】沈殿を生成する過程において、常に1000/秒以上のせん断速度で攪拌することが望ましい。これにより生成する酸化物前駆体の粒径を微細化することができ、凝集粒子の粒径をより小さくすることができる。なお酸化物前駆体の粒径は3μm以下とすることが望ましい。粒径がこれより大きくなると、生成する凝集粒子の粒径が大きくなりすぎて比表面積の低下により活性が低下してしまう。

【0144】また酸塩の溶液を添加するには、酸塩の溶液を一度に添加するのが好ましい。これにより沈殿粒子の粒径をより微細とすことができ、50nm以下の複合酸化物又は固溶体微粒子が凝集した凝集粒子を容易に製造することができる。そして逐次添加するには、2段階以上の複数段階で行うことができ、段階の上限は特に規制されない。

【0145】そして、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で沈殿物を加温する熟成処理を行うことがさらに望ましい。これにより、メカニズムは不明であるが、平均直径が100nm以下のA相の微粒子と平均直径が30nm以下のB相の微粒子とからなりA相からなる微粒子は粒子間に5~20nmの細孔を狭い細孔分布で有しB相からなる微粒子の大部分は細孔内に分散した平均粒径が20μm以下の凝集粒子からなる複合酸化物が得られる。

【0146】熟成処理は、系内に水分が充分に存在している状態で、沈殿を含む溶液ごとオートクレーブなどの耐圧、耐熱容器中で加熱して行い、その後溶媒を蒸発させ、焼成することで行うことができる。あるいは沪別された沈殿物を水蒸気の存在下で焼成してもよい。この場合は、飽和水蒸気雰囲気で焼成することが好ましい。

【0147】上記した熟成処理を行った場合には、加温

の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。この場合は、酸塩の全てを中和できる当量以上の塩基で中和することが望ましい。これにより酸化物前駆体がより均一に熟成され、細孔が効果的に形成されるとともに、例えばZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体などの固溶がさらに促進される。

【0148】この熟成処理は、室温以上、好ましくは100~200°Cで、さらに好ましくは100~150°Cで行うことが望ましい。100°C未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また200°Cより高い温度では、10気圧以上に耐えうる合成装置が必要となり、設備コストが高くなる。

【0149】上記した製造方法では、沈殿の少なくとも一種が熟成され、他の沈殿と混合された沈殿物を焼成している。熟成された沈殿から、上記A相の微粒子が形成される。本発明のもう一つの製造方法では、逐次共沈法で生成する沈殿の少なくとも一つが熟成される。これによりその沈殿からA相の微粒子が形成される。

【0150】得られた沈殿は、300~900°Cで焼成されることが望ましい。焼成温度が300°C未満であると、触媒として高温耐久試験を行った場合に触媒金属の粒成長が生じやすく、耐硫黄被毒性も低下する。また焼成温度が900°Cを超えると、比表面積が著しく低下する場合があり好ましくない。

【0151】そして本発明の複合酸化物に触媒金属を担持することで、本発明の排ガス浄化用触媒が得られる。本発明の触媒は、例えばガソリンエンジン、ディーゼルエンジンあるいはガスエンジン（GHP）などからの排ガスの浄化に利用できる。また複合酸化物に触媒金属に加えてさらにNO<sub>x</sub>吸蔵材を担持すれば、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型の触媒とすることができます。このようなNO<sub>x</sub>吸蔵還元型の触媒によれば、耐硫黄被毒性にきわめて優れている。

【0152】NO<sub>x</sub>吸蔵材を担持する場合のNO<sub>x</sub>吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、Li、Na、K、Mg、Sr、Ba、Ce及びPrから選ばれる少なくとも一種が望ましい。アルカリ金属は高温域におけるNO<sub>x</sub>吸蔵能が高く、アルカリ土類金属は低温域におけるNO<sub>x</sub>吸蔵能が高いので、両者を併用することが好ましく中でもK及びBaを併用するとよい。このNO<sub>x</sub>吸蔵材は、炭酸塩などの塩あるいは酸化物、水酸化物などの状態で担持される。

【0153】NO<sub>x</sub>吸蔵材の担持量は、触媒1リットル当たり0.1~1.2モル担持されていることが望ましい。なおNO<sub>x</sub>吸蔵材の担持量が多すぎると、貴金属がNO<sub>x</sub>吸蔵材で覆われる現象が生じ、NO<sub>x</sub>浄化活性が低下するようになる。

【0154】また本発明の排ガス浄化用触媒を製造するには、上記製造方法により得られた本発明の複合酸化物に触媒金属を後担持すればよい。また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法のように、金属の酸塩の水溶液の少

なくとも一種に触媒金属を含ませておけば、複合酸化物の製造と同時に触媒金属を担持させることができる。触媒金属は、硝酸塩、錯体などの水溶性化合物の状態で水溶液中に含ませることができる。

【0155】そしてこのような製造方法によれば、触媒金属が沈殿に取り込まれた状態の沈殿物が生成し、それを焼成することで複合酸化物の凝集粒子中に触媒金属が含まれた触媒粒子が得られる。したがって触媒粒子中には触媒金属が高分散状態で均一に存在し、かつ触媒金属粒子は酸化物微粒子によって取り囲まれた状態となっているため、活性が向上するとともに粒成長も一層抑制される。

#### 【0156】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。なお以下の記載において、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ などハイフンで結んだ記載は複合酸化物又は固溶体を意味する。

(1) Al, Ce, Zr, La系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例1～7及び比較例1～2に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表1に示す。

#### 【0157】

【表1】

実験例	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Ce	Zr	La	Al	Ce	Zr	La
実施例1	1	1	1	-	3.4	-	-	0.12
実施例2	8.4	-	-	0.12	1	1	1	-
実施例3	-	1	1	-	9.4	-	-	0.12
実施例4	9.4	-	-	0.12	-	1	1	-
実施例5	0.5	1	1	-	8.9	-	-	0.12
実施例6	2	1	1	-	7.4	-	-	0.12
実施例7	3	1	1	-	6.4	-	-	0.12
実施例8	1	1	1	-	8.4	-	-	-
実施例9	8.4	-	-	-	1	1	1	-
実施例10	8.4	-	-	-	-	1	1	-
実施例11	-	1	1	-	9.4	-	-	-
比較例1	8.4	1	1	0.12	-	-	-	-
比較例2	9.4	1	1	-	-	-	-	-

【0158】(実施例1) 硝酸アルミニウム9水和物1.0モルと、硝酸セリウム6水和物1.0モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物1.0モルと、濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として1.1モル含有)124gを純水2500cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0159】一方、硝酸アルミニウム9水和物8.4モルと、硝酸ランタン6水和物0.12モルを純水2500cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Bを調製した。

【0160】さらに全ての硝酸根を中和できる量の1.2倍モルの $\text{NH}_3$ を含む中和水溶液を2500cm<sup>3</sup>調製した。

【0161】反応容器に中和水溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Bを加えさらに1時間攪拌した。ホモジナイザによれば、1000/秒以上のせん断速度で攪拌される。得られた沈殿物(酸化物前駆体)を沪過・洗浄し、大気中にて300°Cで3時

間乾燥し、さらに500°Cで1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて700°Cで5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径D50=10μmに粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

【0162】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、模式的構成を図1に示すように、粒径約10μmの凝集粒子1からなっていた。凝集粒子1は粒径10nm以下の3種類の一次粒子10, 11, 12から主として構成されている。一次粒子10は $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなり、一次粒子11は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなり、一次粒子12は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物からなる。また図1にも示すように一次粒子11が凝集粒子1の内部に多く分布し、一次粒子12は凝集粒子1の表面側に多く分布していた。また内部には $\text{Al}_2\text{O}_3$ 一次粒子10も存在している。

【0163】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であり、表面側の $\text{La}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{La}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。また内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であった。

【0164】この複合酸化物粉末400gと、硝酸アルミニウム6水和物42gと、擬ペーマイト7.2gと、純水300gとを湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径D50=7μmのスラリーを調製した。このスラリーをコージェライト製ハニカム担体基材(400セル/インチ)に200g/Lコートし、110°Cで通風乾燥した後、600°Cで1時間焼成してコート層を形成した。その後、Pt(N<sub>0</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液とRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を用いてPtとRhを順次担持し、大気中にて焼成して触媒を調製した。焼成条件は、Ptの場合には300°Cで1時間とし、Rhの場合には120°Cで6時間とした。Ptは1.5g/L担持され、Rhは0.3g/L担持されている。

【0165】(実施例2)表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0166】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、実施例1と同様に粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。そして、主として $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子及び $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ からなる一次粒子が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0167】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、内部の $\text{La}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{La}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。また内部の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。

【0168】この複合酸化物を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0169】(実施例3)硝酸セリウム6水和物1.0モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物1.0モルと、濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として1.1モル含有)124gを純水2500cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0170】硝酸アルミニウム9水和物9.4モルと、硝

酸ランタン6水和物0.12モルを純水2500cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Bを調製した。

【O171】この水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、実施例1と同様に粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子からなり、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>よりなる一次粒子と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりなる一次粒子とから構成されていた。そしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子が凝集粒子の表面に多く分布し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>よりなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O172】そしてEPMAによる分析の結果、表面側のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の80mol%であり、表面側のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の80mol%であった。また内部のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の75mol%であった。

【O173】この複合酸化物を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O174】(実施例4)表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを実施例3と同様に調製して用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【O175】この複合酸化物粉末の全体の組成は実施例3と同様であるが、FE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>よりなる一次粒子が凝集粒子の表面に多く分布し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O176】そしてEPMAによる分析の結果、表面側のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の75mol%であり、内部のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の75mol%であった。また内部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の80mol%であった。

【O177】この複合酸化物を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O178】(実施例5～7)表1に示すように、水溶液A及び水溶液B中の硝酸アルミニウム濃度が異なること以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製し、実施例1と同様にして触媒を調製した。また実施例1と同様にして各複合酸化物粉末を分析したところ、その構成は凝集粒子の表面及び内部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が異なること以外は、表1に示すように実施例1と同様であった。いずれも凝集粒子の表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。

【O179】(実施例8)硝酸ランタンを用いず、表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【O180】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>が凝集粒子の内部に多く分布し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は

凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【O181】そしてEPMAによる分析の結果、表面側のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の65mol%であった。また内部のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の70mol%であった。

【O182】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O183】(実施例9)硝酸ランタンを用いず、表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【O184】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>が凝集粒子の表面側に多く分布し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O185】そしてEPMAによる分析の結果、内部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の70mol%であった。また表面側のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の75mol%であった。

【O186】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O187】(実施例10)硝酸ランタンを用いず、表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【O188】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体からなる一次粒子と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>が凝集粒子の表面側に多く分布し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O189】そしてEPMAによる分析の結果、内部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の80mol%であった。また表面側のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の75mol%であった。

【O190】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O191】(実施例11)硝酸ランタンを用いず、表1に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【O192】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>が凝集粒子の内部に多く分布し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【O193】そしてEPMAによる分析の結果、表面側のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の80mol%であった。また内部のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の70mol%であった。

【O194】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同

様にして触媒を調製した。

【0195】(比較例1) 硝酸アルミニウム9水和物4.7モルと、硝酸セリウム6水和物1.0モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物1.0モルと、硝酸ランタン6水和物0.12モルと、濃度30重量%の過酸化水素水( $H_2O_2$ として1.1モル含有)124gを純水1400cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0196】さらに全ての硝酸根を中和できる量の1.2倍モルのNH<sub>3</sub>を含む2000cm<sup>3</sup>の水溶液を調製した。

【0197】反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターーラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aのみを加えたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0198】この複合酸化物粉末は模式的構成を図2に示すように、粒径約10μmの凝集粒子2からなっている。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、図2に示すように、凝集粒子2は粒径10nm以下の中として4種類の一次粒子20, 21, 22, 23がほぼ均一に分散して構成されている。一次粒子20はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなり、一次粒子21はCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなり、一次粒子22はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなり、一次粒子23はCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子2は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は僅かであり、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は大部分がCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>に固溶していた。

【0199】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0200】(比較例2) 硝酸アルミニウム9水和物4.7モルと、硝酸セリウム6水和物1.0モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物1.0モルと、濃度30重量%の過酸化水素水( $H_2O_2$ として1.1モル含有)124gを純水5000cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0201】さらに全ての硝酸根を中和できる量の1.2倍モルのNH<sub>3</sub>を含む2000cm<sup>3</sup>の水溶液を調製した。

【0202】反応容器に中和水溶液全量を入れてメカニカルスターーラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aのみを加えたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0203】この複合酸化物粉末は比較例1と同様に、粒径約10μmの凝集粒子からなっている。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、凝集粒子は粒径10nm以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる主として2種類の一次粒子がほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0204】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

(2) Al, Zr, Ti, La系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例12～15及び比較例3～4に用いた複合酸化物粉末

を製造するのに用いた水溶液の組成を表2に示す。

【0205】

【表2】

実施例	含まれる金属元素とモル比							
	水溶液A				水溶液B			
	Al	Zr	La	Ti	Al	Zr	La	Ti
12	1	0.6	—	0.4	3.7	—	—	—
13	3.7	—	—	—	1	0.6	—	0.4
14	1	0.6	—	0.4	3.7	—	0.06	—
15	3.7	—	0.06	—	1	0.6	—	0.4
3	4.7	0.6	—	0.4	—	—	—	—
4	4.7	0.6	0.06	0.4	—	—	—	—

【0206】(実施例12) Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0207】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として4種類の一次粒子から構成され、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>からなる一次粒子と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子と、TiO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>からなる一次粒子が凝集粒子の内部に多く分布し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0208】そしてEPMAによる分析の結果、表面側のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の60mol%であった。また内部のTiO<sub>2</sub>量は全TiO<sub>2</sub>量の65mol%であった。

【0209】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0210】(実施例13) Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0211】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は実施例12と同様の粒径10nm以下の主として4種類の一次粒子から構成され、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>からなる一次粒子が凝集粒子の表面側に多く分布し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0212】そしてEPMAによる分析の結果、表面側のTiO<sub>2</sub>量は全TiO<sub>2</sub>量の70mol%であった。また内部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の70mol%であった。

【0213】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0214】(実施例14) Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0215】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として5種類

の一次粒子から構成され、 $ZrO_2-TiO_2$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3-La_2O_3$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $ZrO_2-TiO_2$ 及び $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $Al_2O_3-La_2O_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0216】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $Al_2O_3$ 量は全 $Al_2O_3$ 量の60mol%であった。また表面側の $La_2O_3$ 量は全 $La_2O_3$ 量の60mol%であり、内部の $TiO_2$ 量は全 $TiO_2$ 量の70mol%であった。

【0217】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同じにして触媒を調製した。

【0218】(実施例15) Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0219】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $ZrO_2-TiO_2$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3-La_2O_3$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $ZrO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $ZrO_2-TiO_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $Al_2O_3-La_2O_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0220】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $TiO_2$ 量は全 $TiO_2$ 量の65mol%であった。また内部の $La_2O_3$ 量は全 $La_2O_3$ 量の60mol%であり、内部の $Al_2O_3$ 量は全 $Al_2O_3$ 量の60mol%であった。

【0221】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同じにして触媒を調製した。

【0222】(比較例3) Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0223】この複合酸化物粉末は比較例1と同様に、粒径約10μmの凝集粒子からなっている。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、凝集粒子は実施例12と同様の粒径10nm以下の主として4種類の一次粒子がほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0224】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同じにして触媒を調製した。

【0225】(比較例4) Ti源として四塩化チタン溶液を用い、表2に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0226】この複合酸化物粉末は、粒径約10μmの凝集粒子からなっている。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、凝集粒子は粒径10nm以下の主として5種類の一次粒子からなり、 $ZrO_2-TiO_2$

$O_2-La_2O_3$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3-La_2O_3$ からなる一次粒子と、 $TiO_2$ からなる一次粒子と、 $ZrO_2$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0227】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同じにして触媒を調製した。

(3)  $Al$ 、 $Ce$ 、 $La$ 系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例16～19及び比較例5～6に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表3に示す。

【0228】

【表3】

含まる金属性元素とモル比					
水溶液A			水溶液B		
Al	Ce	La	Al	Ce	La
実施例16	1	6	—	1	—
実施例17	1	—	0.03	1	5
実施例18	1	5	—	1	—
実施例19	1	—	—	1	5
比較例5	2	5	0.03	—	—
比較例6	2	5	—	—	—

【0229】(実施例16) 表3に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0230】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として3種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3-La_2O_3$ 複合酸化物からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $CeO_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $Al_2O_3-La_2O_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0231】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $La_2O_3$ 量は全 $La_2O_3$ 量の60mol%であり、内部の $CeO_2$ 量は全 $CeO_2$ 量の70mol%であった。

【0232】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同じにして触媒を調製した。

【0233】(実施例17) 表3に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0234】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として3種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3-La_2O_3$ 複合酸化物からなる一次粒子と、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $CeO_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $Al_2O_3-La_2O_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0235】そしてEPMAによる分析の結果、内部の $La_2O_3$ 量は全 $La_2O_3$ 量の60mol%であり、表面側の $CeO_2$ 量は全 $CeO_2$ 量の70mol%であった。

【0236】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0237】(実施例18)表3に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0238】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu m$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $CeO_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $Al_2O_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0239】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $Al_2O_3$ 量は全 $Al_2O_3$ 量の65mol%であり、内部の $CeO_2$ 量は全 $CeO_2$ 量の65mol%であった。

【0240】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0241】(実施例19)表3に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0242】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu m$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $CeO_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $Al_2O_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0243】そしてEPMAによる分析の結果、内部の $Al_2O_3$ 量は全 $Al_2O_3$ 量の60mol%であり、表面側の $CeO_2$ 量は全 $CeO_2$ 量の60mol%であった。

【0244】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0245】(比較例5)表3に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu m$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2$ からなる一次粒子と、 $Al_2O_3-La_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2-La_2O_3$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0246】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0247】(比較例6)表3に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu m$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0248】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

(4)  $Al$ ,  $Ce$ ,  $Zr$ ,  $Y$ 系複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例20～27及び比較例7～8に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表4に示す。

【0249】

【表4】

	含まれる金属元素とモル比														
	水溶液A					水溶液B					水溶液C				
	Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y	Al	Ce	Zr	La	Y
実施例20	0.4	1	—	—	—	—	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—
実施例21	—	—	0.6	—	0.4	1	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例22	0.2	1	—	—	—	0.2	—	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—
実施例23	0.2	—	0.6	—	0.4	0.2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例24	0.2	1	—	—	—	0.2	—	—	0.01	—	—	—	0.6	—	0.4
実施例25	—	—	0.6	—	0.4	0.2	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
実施例26	0.2	1	—	—	—	0.1	—	—	0.01	—	0.1	—	0.6	—	0.4
実施例27	0.5	—	0.6	—	0.4	0.1	—	—	0.01	—	0.2	1	—	—	—
比較例7	0.4	1	0.6	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例8	0.4	1	0.6	0.01	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0250】(実施例20)Y源として硝酸イットリウム6水和物を用い、表4に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu m$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $Al_2O_3$ からなる一次粒子と、 $CeO_2$ からなる一次粒子と、 $Y_2O_3-CeO_2$ からなる一次粒子と、 $ZrO_2-Y_2O_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $CeO_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $ZrO_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

$Y_2O_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0251】そしてEPMAによる分析の結果、内部の $CeO_2$ 量は全 $CeO_2$ 量の65mol%であり、表面側の $Y_2O_3$ 量は全 $Y_2O_3$ 量の65mol%であった。

【0252】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0253】(実施例21)Y源として硝酸イットリウム6水和物を用い、表4に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、

またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O254】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であった。

【O255】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O256】(実施例22) Y源として硝酸イットリウム6水和物を用い、表4に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O257】そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であり、表面側の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の60mol%であった。

【O258】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O259】(実施例23) Y源として硝酸イットリウム6水和物を用い、表4に示す組成の水溶液Aと水溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として4種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O260】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。

【O261】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O262】(実施例24) 硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと、硝酸セリウム6水和物1モルと、濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として1.1モル含有)124gを純水 $1500\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Aを調製した。

【O263】また硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと、硝酸ランタン6水和物0.01モルを純水 $500\text{cm}^3$ に溶解

し、水溶液Bを調製した。

【O264】さらに、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.6モルと、硝酸イットリウム0.4モルを純水 $1000\text{cm}^3$ に溶解し、水溶液Cを調製した。

【O265】さらに全ての硝酸根を中和できる量の1.2倍モルの $\text{NH}_3$ を含む中和水溶液を $1000\text{cm}^3$ 調製した。

【O266】反応容器に中和水溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Bを加えさらに1時間攪拌後、水溶液Cを加えさらに1時間攪拌した。得られた沈殿物(酸化物前駆体)を沪過・洗浄し、大気中にて $300^\circ\text{C}$ で3時間乾燥し、さらに $500^\circ\text{C}$ で1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径D $50=10\mu\text{m}$ に粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

【O267】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【O268】そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、表面側の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の70mol%であった。

【O269】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O270】(実施例25) 表4に示す組成の水溶液Aと水溶液B及び水溶液Cを用いたこと以外は実施例24と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$ 以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【O271】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の65mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であった。

【O272】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【O273】(実施例26) 表4に示す組成の水溶液Aと水溶液B及び水溶液Cを用いたこと以外は実施例24と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径 $10\text{nm}$

nm以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0274】そしてEPMAによる分析の結果、内部の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、表面側の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の65mol%であった。

【0275】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0276】(実施例27)表4に示す組成の水溶液Aと水溶液B及び水溶液Cを用いたこと以外は実施例24と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として5種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ からなる一次粒子と、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{CeO}_2$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0277】そしてEPMAによる分析の結果、表面側の $\text{CeO}_2$ 量は全 $\text{CeO}_2$ 量の70mol%であり、内部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量は全 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量の60mol%であった。

【0278】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0279】(比較例7)表4に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察

し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0280】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0281】(比較例8)表4に示す組成の水溶液Aのみを用いたこと以外は比較例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0282】この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0283】<試験・評価>それぞれの触媒を35cm<sup>3</sup>のテストピース形状(直径20mm、長さ41mm)に切り出し、モデルガスを流通させる耐久試験をそれぞれ行った。

【0284】実施例1～11及び比較例1～2の触媒については、表5に示すモデルガスを表5に示す条件にて10秒毎に交互に流しながら、1050°Cで10時間の耐久試験を行った。

【0285】

【表5】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	3	残部	10	20

【0286】実施例12～15及び比較例3～4の触媒については、表6に示すモデルガスを表6に示す条件にて10秒毎に交互に流しながら 800°Cで5時間保持する耐久試験を行った。

【0287】

【表6】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	S <sub>0</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	1	0	3	200	3	残部	10	20
Lean	1	4	3	200	3	残部	10	20

【0288】実施例16～19及び比較例5～6の触媒については、表5に示すモデルガスを表5に示す条件にて10秒毎に交互に流しながら 800°Cで5時間保持する耐久試験を行った。

【0289】実施例20～27及び比較例7～8の触媒については、表7に示すモデルガスを表7に示す条件にて流しながら 800°Cで5時間保持する耐久試験を行った。

【0290】

【表7】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	流量 (L/min)
Lean	1	4	3	3	残部	20

【0291】耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、実施例1～19及び比較例1～6の触媒については表8に示すモデルガスを表8に示す条件にて1秒毎に交互に流通させ、実施例20～27及び比較例7～8の触媒については表9に示すモデルガスを表9に示す条件で流通させ、それぞれ 100°Cから 400°Cまで10

°C/分の速度で昇温した。

## 【0292】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間 (sec)	流量 (L/min)
Rich	2	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	1	20
Lean	1	0.1	0.16	1.325	3	3	残部	1	20

## 【0293】

【表9】

	CO(75%)/H <sub>2</sub> (25%) (%)	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	流量 (L/min)
Lean	1	0.1	0.16	0.325	3	3	残部	20

【0294】そしてそれぞれの触媒について昇温時のH<sub>2</sub>, CO及びNO<sub>x</sub>の浄化率を連続的に測定し、各々を50%浄化した時の温度（50%浄化温度）をそれぞれ求めた。そのうち活性の差が最も明確であったHC50%浄化温度の結果を表10に示す。

## 【0295】また各触媒について耐久試験前後のコート

層の BET比表面積を測定し、その結果を表10に併せて示す。表10において、「Fresh」は耐久試験前を示し、「Aged」は耐久試験後を示す。

## 【0296】

【表10】

複合酸化物粉末を構成する金属元素	BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)		HC-50%浄化温度 (°C)
	Fresh	Aged	
実施例1 Al, Ce, Zr, La	150	78	244
実施例2 Al, Cs, Zr, La	155	83	261
実施例3 Al, Ce, Zr, La	148	79	266
実施例4 Al, Ce, Zr, La	145	79	261
実施例5 Al, Ce, Zr, La	150	76	241
実施例6 Al, Cs, Zr, La	147	75	248
実施例7 Al, Cs, Zr, La	145	72	250
実施例8 Al, Ce, Zr	151	72	258
実施例9 Al, Ce, Zr	153	76	262
実施例10 Al, Ce, Zr	156	75	268
実施例11 Al, Ce, Zr	152	71	263
比較例1 Al, Ce, Zr, La	140	65	272
比較例2 Al, Ce, Zr	170	65	270
実施例12 Al, Zr, Ti	145	84	237
実施例13 Al, Zr, Ti	148	83	239
実施例14 Al, Zr, Ti, La	160	87	232
実施例15 Al, Zr, Ti, La	157	88	235
比較例3 Al, Zr, Ti	156	72	245
比較例4 Al, Zr, Ti, La	152	75	244
実施例16 Al, Ce, La	81	52	205
実施例17 Al, Ce, La	85	58	210
実施例18 Al, Ce	80	60	212
実施例19 Al, Ce	82	51	214
比較例5 Al, Ce, La	71	40	218
比較例6 Al, Ce	70	39	217
実施例20 Al, Ce, Zr, Y	130	56	207
実施例21 Al, Ce, Zr, Y	120	52	206
実施例22 Al, Ce, Zr, Y	122	55	204
実施例23 Al, Ce, Zr, Y	128	51	205
実施例24 Al, Ce, Zr, Y, La	135	62	203
実施例25 Al, Ce, Zr, Y, La	131	60	202
実施例26 Al, Ce, Zr, Y, La	128	63	200
実施例27 Al, Ce, Zr, Y, La	127	59	199
比較例7 Al, Ce, Zr, Y	127	46	215
比較例8 Al, Ce, Zr, Y, La	124	45	214

【0297】先ず実施例1と比較例1の比較より、実施例1の触媒の担体は比較例1の触媒の担体と同一組成であるにも関わらず、実施例1の方が耐久後の比表面積の低下度合いが小さく、高い耐熱性を示し、その結果、耐久後のHC50%浄化温度が低く高い活性が維持されている。これは、実施例1の担体を逐次共沈法で製造し

たことに起因し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に含まれていることによる効果である。

【0298】また実施例2と比較例1を比較しても実施例2の方が耐久後の活性が高く、逐次共沈法により沈殿させる順序にはあまり影響されないことがわかる。

【0299】しかし実施例1と実施例2を比較すると、

実施例2よりも実施例1が優れている。つまり逐次共沈法において、Al, Ce及びZrを含む水溶液から先に沈殿させ、その後Al及びLaを含む水溶液から沈殿させることで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ 複合酸化物からなる一次粒子12を凝集粒子1の表面側に多く分布させ、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体からなる一次粒子11を凝集粒子1の内部に多く分布させるのがより望ましいことがわかる。

【0300】また実施例1、実施例3及び実施例5～7の比較より、水溶液A中のAl元素の含有量は、Ce/Zr=1/1に対して0.5以上とし、残りのAlを使用液B中に含有させることが望ましいことがわかる。これは、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を選択的に固溶して耐熱性が向上した $\text{Al}_2\text{O}_3$ の量と、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 固溶体を高分散化するために介在する $\text{Al}_2\text{O}_3$ の量とのバランスが取れているためと考えられる。

【0301】そして実施例8～11と比較例2とを比較すると、実施例8～11が耐久後も高い活性を示し、これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかである。

【0302】次に実施例13と比較例3を比較すると、実施例13の方が耐久後も高い活性を示している。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例13では凝集粒子の表面側に $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 固溶体が多く分布し、これにより硫黄被毒が抑制されたことに起因する効果であると考えられる。

【0303】また実施例12と実施例14を比較すると、実施例14の方が耐久後の活性が高く、これは水溶液BにさらにLaを含有した効果である。すなわち $\text{La}_2\text{O}_3$ を $\text{Al}_2\text{O}_3$ を選択的に固溶させることにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐熱性が向上し、かつ $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 固溶体の耐硫黄被毒性の低下が防止されたことに起因していると考えられる。

【0304】一方、実施例16は比較例5より耐久後の活性に優れ、実施例18は比較例6より耐久後の活性に優れている。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例16及び実施例18では凝集粒子の表面側に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く分布しているため $\text{CeO}_2$ の表面濃度が低くなりRhの劣化が抑制されたためと考えられる。

【0305】また実施例16～19の比較より、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を $\text{A}$  $\text{l}_2\text{O}_3$ に選択的に固溶させることによって耐熱性が向上していることがわかる。

【0306】さらに、実施例20～23は比較例7より耐久後の活性に優れ、実施例24～27は比較例8より耐久後の活性に優れている。これは逐次共沈法により担体を製造した効果であることが明らかであり、実施例20～27では $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ の3種類の複合酸化物が個別に存在しているのに対し、比較例では $\text{CeO}_2$ が $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ に固溶しているため活性が低いと考えられる。

【0307】そして実施例20～23と実施例24～27を比較すると、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を $\text{Al}_2\text{O}_3$ に選択的に固溶させることによって耐久後の活性が一層向上することが明らかである。

【0308】また実施例20～23は耐久後の活性がほぼ同等であり、また実施例24～27も耐久後の活性がほぼ同等であるので、逐次共沈法における順序は問われないことがわかる。

#### (5) 二層構造の排ガス浄化用触媒

実施例28～37及び比較例9～10に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表11に示す。

#### 【0309】

【表11】

	含まれる金属元素とモル比					
	水溶液A			水溶液B		
	Al	Ce	Zr	La	Al	Ce
実施例28	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—
実施例29	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—
実施例30	0.10	0.25	0.25	—	0.40	—
実施例31	0.40	0.25	0.25	—	0.10	—
実施例32	0.25	0.25	0.25	—	1.00	—
実施例33	0.25	0.25	0.25	—	2.00	—
実施例34	1.25	0.25	0.25	—	1.00	—
実施例35	2.00	0.25	0.25	—	0.25	—
実施例36	0.25	—	—	—	0.25	0.25
実施例37	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—
比較例9	0.50	0.25	0.25	—	—	—
比較例10	0.50	0.25	0.25	0.01	—	—

【0310】(実施例28) 表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルと、硝酸セリウム6水和物0.25モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モルと、濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として0.275モル含有) 31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0311】一方、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解し、水溶液Bを調製した。

【0312】さらに全ての硝酸根を中和できる量の1.2

倍モルの $\text{NH}_3$ を含む水溶液を500cm<sup>3</sup>調製し、これを中和溶液とした。

【0313】ビーカー中に中和溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Bを加えさらに1時間攪拌した。得られた沈殿物(酸化物前駆体)を沪過・洗浄し、大気中にて300°Cで3時間乾燥し、さらに500°Cで1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて700°Cで5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン

径D50=10μmに粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

【0314】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の表面側に多く分布し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0315】そしてEPMAによる分析の結果、内部のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の60mol%であり、表面側のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の60mol%であった。

【0316】この複合酸化物粉末200gと、活性アルミニナ粉末(比表面積190m<sup>2</sup>/g)200gと、硝酸アルミニウム6水和物42gと、擬ペーマイト7.2g及び純水300gとを湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径D50=7μmのスラリーを調製した。このスラリーをコージェライト製ハニカム担体基材(400セル/インチ)に160g/Lコートし、110°Cで通風乾燥した後、600°Cで1時間焼成してコート層を形成した。必要に応じてコート過程は複数回行った。

【0317】その後、Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を用いてPtを担持し、大気中にて300°Cで1時間焼成して第1触媒層を調製した。Ptは1.5g/L担持されている。

【0318】次に、θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(BET比表面積75m<sup>2</sup>/g)を用意し、硝酸ロジウム水溶液を用いてRhを担持し、大気中にて300°Cで1時間焼成した。Rhの担持量は、θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末40gに対して0.3gである。この触媒粉末100gと、硝酸アルミニウム6水和物30g、擬ペーマイト5g、及び純水140gを湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径D50=7μmのスラリーを調製した。これを第1触媒層表面にコートし、600°Cで1時間焼成して第2触媒層を形成した。第2触媒層は、担体基材1Lあたり40g形成された。

【0319】(実施例29)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルと、硝酸ランタン6水和物0.01モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0320】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の表面側に多く分布し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0321】そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0322】(実施例30)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.10モル、硝酸セリウム6水和物0.25

モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として0.275モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.40モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0323】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の表面側に多く分布し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0324】そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0325】(実施例31)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.40モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として0.275モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.10モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0326】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の表面側に多く分布し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0327】そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0328】(実施例32)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物1.00モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0329】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる一次粒子と、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>からなる一次粒子とから構成されている。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の表面側に多く分布し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0330】そしてこの複合酸化物粉末が110g/Lと活性アルミニナ粉末が50g/L含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0331】(実施例33)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物2.00モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合

酸化物粉末を調製した。

【0332】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0333】そして活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が160g/L含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0334】(実施例34)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物1.25モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として0.275モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物1.00モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0335】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0336】そして活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が160g/L含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0337】(実施例35)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物2.00モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として0.275モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0338】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0339】そして活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が160g/L含まれるように第1触媒層を形成したこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0340】(実施例36)表11に示すように、硝酸アル

ミニウム9水和物0.25モルを純水500cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.25モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として0.275モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水700cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Bを用いたこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0341】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ からなる一次粒子とから構成されている。また $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0342】そして実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0343】(実施例37) $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末に代えて、中空状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用い第2触媒層の形成量を30g/Lとしたこと以外は実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0344】(比較例9)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.50モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル及び濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として0.275モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1200cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aを用い、水溶液Bを用いず水溶液Aを中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0345】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子と、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0346】そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0347】(比較例10)表11に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.50モル、硝酸セリウム6水和物0.25モル、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モル、硝酸ラントン6水和物0.01モル及び濃度30重量%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ として0.275モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1200cm<sup>3</sup>に溶解してなる水溶液Aを用い、水溶液Bを用いず水溶液Aを中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例28と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0348】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。凝集粒子は粒径10nm以下の主として2種類の一次粒子から構成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒

子と、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ からなる一次粒子とがほぼ均一に分散して構成されている。そしてEPMAによる分析の結果、凝集粒子は、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0349】そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例28と同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0350】<試験・評価>実施例28~37及び比較例9~10の触媒をそれぞれ切断して 35cm<sup>3</sup>のテストピース形状（直径20mm、長さ41mm）に切り出し、表6に示したRich-Leanモデルガスを表6に示す条件にて10秒毎に交互に1050°Cで10時間流通させる耐久試験をそれぞれ行つ

	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間
Rich	0.1	3	0.16	3	0.325	3	残部	1秒
Lean	0.1	3	0.16	3	1.325	3	残部	1秒

(Total-Flow : 20L/min)

【0353】

【表13】

第1触媒層（下層）	第2触媒層（上層）	50%浄化温度(°C)					
		活性アルミナ	担体種	コート量(g/L)	HC	NO	CO
実施例28	80g	80g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	324	271	272
実施例29	80g	80g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	318	264	262
実施例30	80g	80g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	328	276	274
実施例31	80g	80g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	327	272	270
実施例32	110g	50g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	321	268	267
実施例33	160g	—	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	323	267	265
実施例34	160g	—	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	319	284	264
実施例35	160g	—	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	318	264	263
実施例36	80g	80g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	326	273	271
実施例37	80g	80g	中空 $\text{Al}_2\text{O}_3$	30	314	258	269
比較例9	80g	80g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	336	290	285
比較例10	80g	80g	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	335	288	286

【0354】表13において、実施例28の触媒は比較例9の触媒に比べて浄化性能に優れ、かつ実施例29の触媒は比較例10の触媒に比べて浄化性能に優れている。すなわち水溶液Aと水溶液Bを用いて逐次共沈させることで形成された表面側に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く内部側に  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  が多い複合酸化物を担体とすることによって、浄化活性が向上したことが明らかである。

【0355】また実施例29は実施例28より活性が高くなっているのに対し、比較例9と比較例10に活性の差はほとんど認められない。すなわち逐次共沈法によれば  $\text{La}_2\text{O}_3$  の効果が発現するが、通常の全共沈法では  $\text{La}_2\text{O}_3$  の効果が発現されない。これは、比較例10では  $\text{La}_2\text{O}_3$  の添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の耐熱性向上効果と、  $\text{La}_2\text{O}_3$  の  $\text{CeO}_2$  中への固溶による酸素吸蔵放出能の低下とが競合した結果と推察される。しかし実施例29では、  $\text{La}_2\text{O}_3$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中へ選択的に固溶し、これによって酸素吸蔵放出能の低下が抑制されたものと考えられる。

【0356】実施例28、30、31を比較すると実施例28が特に低温活性に優れ、水溶液Aと水溶液Bに含まれる硝酸アルミニウムの比率には最適値があり、両溶液中に硝酸アルミニウムを同濃度で溶解するのが好ましい。同様に実施例28、32、33の比較から、水溶液A及び水溶液Bに含まれる硝酸アルミニウム量と活性アルミナ粉末の量

た。

【0351】耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、表12に示すモデルガスを表12に示す条件で1秒毎に交互に流通させ、それぞれ 100°Cから 400°Cまで 10°C/分の速度で昇温した。そしてそれぞれの触媒について昇温時のHC、CO及びNOの浄化率を連続的に測定し、各々を50%浄化した時の温度（50%浄化温度）をそれぞれ求めた。結果を表13に示す。

【0352】

【表12】

にも最適値があると考えられる。

【0357】そして実施例33、34、35の結果より、活性アルミナ粉末を用いない場合には、水溶液A中の硝酸アルミニウムの比率が高いほど触媒の活性が高くなっていることがわかる。これは  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  粒子の間に介在する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多くなることによって、  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  粒子の凝集が抑制されていると考えられる。

【0358】さらに実施例28と実施例36の比較より、逐次共沈の順序が浄化活性に僅かながら影響を及ぼしていることがわかり、実施例28のように先に  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  前駆体を共沈させ、その後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前駆体を沈殿させるのが好ましい。

【0359】また実施例28、37の比較より、上層の第2触媒層の担体としては中空状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の方が  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  より好ましいこともわかる。

(6) 熟成処理により形成された複合酸化物粉末を担体とした排ガス浄化用触媒

実施例38~49及び比較例11に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を、酸化物の組成として表14に示す。

【0360】

【表14】

	溶液Aからの酸化物 (金属の原子比)					溶液Bからの酸化物 (金属の原子比)					溶液Cからの酸化物 (金属の原子比)		
	Al	Zr	Ti	La	熟成	Al	Zr	Ti	熟成	Ti	熟成		
実施例38	1	-	-	-	有	1	0.6	0.4	有	-	-		
実施例39	1	-	-	-	有	1	0.6	0.4	無	-	-		
実施例40	1	-	-	-	無	1	0.6	0.4	有	-	-		
実施例41	1	0.6	0.4	-	有	1	-	-	無	-	-		
実施例42	2	-	-	-	有	-	0.6	0.4	無	-	-		
実施例43	-	0.6	0.4	-	有	2	-	-	無	-	-		
実施例44	2	-	-	-	有	-	0.6	-	有	0.4	有		
実施例45	1	-	-	-	無	1	0.6	0.4	無	-	-		
実施例46	2	0.6	0.4	-	有	-	-	-	-	-	-		
実施例47	1	0.6	0.4	-	有	1	-	-	有	-	-		
実施例48	1	0.6	0.4	-	無	1	-	-	有	-	-		
実施例49	1	-	-	0.03	有	1	0.6	0.4	有	-	-		
比較例11	2	0.6	0.4	-	無	-	-	-	-	-	-		

【0361】(実施例38) ビーカー中に硝酸アルミニウム9水和物1モルを含む水溶液(溶液A)を入れ、メカニカルスターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら、中和当量の1.2倍量のアンモニア水を加えて沈殿を析出させた。この沈殿を溶液とともに0.12MPa、110°Cで2時間水熱処理して熟成した。

【0362】次いで熟成後の沈殿を含む溶液に、下記の中和される成分に対して中和当量の1.2倍のアンモニア水を添加し、そこへ硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル0.6モル及び四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液(溶液B)を加えて沈殿を析出させた。そして得られた沈殿を溶液とともに0.12MPa、110°Cで2時間水熱処理して熟成した。

【0363】その後沈殿物を300°Cで3時間以上仮焼した後、大気中にて500°Cで5時間焼成し、湿式ポールミルにてメジアン径D50=10μmに粉碎して複合酸化物粉末を調製した。各酸化物の組成は、金属の原子比でA:1:Zr:Ti=1:0.6:0.4である。

【0364】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。この凝集粒子は、平均結晶子径が8nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一次粒子と、平均結晶子が9nmのZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体粒子と固溶体粒子の界面に介在する非晶質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とから成っていた。またこの複合酸化物粉末は、中心細孔径8nmで、8±3nmの範囲に50nm以下の細孔の細孔容積の90%以上が存在する狭い細孔分布を有するとともに、アスペクト比が2.5の粒状の結晶を形成していた。

【0365】そしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の内部に多く分布し、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>は凝集粒子の表面側に多く分布していた。またEPMAによる分析の結果、内部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の65mol%であり、表面側のTiO<sub>2</sub>量は全TiO<sub>2</sub>量の70mol%であった。

【0366】さらにこの複合酸化物粉末は、大気中にて700°Cで5時間焼成した後の各酸化物の結晶子径が10nm以下である特性を有していた。

【0367】得られた複合酸化物粉末400gと、硝酸アルミニウム6水和物42g、擬ペーマイト7.2g、純水300gを湿式ポールミルにて混合・粉碎し、メジアン径D50=7μmのスラリーを得た。このスラリーを、コーナー

エライト製モノリスハニカム基材(400セル/インチ)に200g/Lコートし、110°Cで通風乾燥した後、500°Cで1時間焼成してコート層を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行い、ハニカム基材1Lあたり200gのコート層を形成した。

【0368】その後、ジニトロジアンミン白金水溶液を用いてPtを吸着担持し、大気中にて300°Cで1時間焼成した。次いで硝酸ロジウム水溶液を用いてRhを吸着担持し、大気中にて120°Cで6時間焼成した。さらに酢酸バリウム水溶液を用いてBaを吸水担持し、大気中にて300°Cで3時間焼成した後、酢酸カリウム水溶液を用いてKを吸水担持し、大気中にて300°Cで3時間焼成した。各成分の担持量は、ハニカム基材1Lあたり、Ptが2g、Rhが0.1g、Baが0.2モル、Kが0.1モルである。

【0369】(実施例39) 溶液Bの添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。そしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の内部に多く分布し、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0370】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0371】(実施例40) 溶液Aから沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約10μmの凝集粒子からなっていた。そしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集粒子の内部に多く分布し、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0372】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0373】(実施例41) 溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル0.6モル及び四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bの添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0374】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、ま

たEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0375】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0376】(実施例42) 溶液A中の硝酸アルミニウム9水和物の量を2モルとし、溶液Bとしてオキシ硝酸ジルコニル0.6モル及び四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液を用いるとともに、溶液Bの添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0377】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0378】(実施例43) 溶液Aとしてオキシ硝酸ジルコニル0.6モル及び四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物2モルを溶解した水溶液を用いるとともに、溶液Bの添加後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0379】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0380】(実施例44) 溶液A中の硝酸アルミニウム9水和物の量を2モルとし、溶液Bとしてオキシ硝酸ジルコニル0.6モルのみを溶解した水溶液を用いて、実施例38と同様にして沈殿を析出させた。次いで中和当量の1.2倍のアンモニア水を加え、次いで四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液(溶液C)を加えて沈殿を析出させ、得られた沈殿を溶液とともに0.12MPa、110°Cで2時間水熱処理して熟成した。その後実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【0381】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0382】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0383】(実施例45) 溶液Aから沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと、及び溶液Bの添加後にも熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0384】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0385】(実施例46) 溶液Aと溶液Bを混合した水溶液にアンモニア水を加えて沈殿を析出させ、これに対して実施例38と同様に熟成を行ったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0386】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0387】(実施例47) 溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル0.6モル及び四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用いたこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0388】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0389】(実施例48) 溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル、オキシ硝酸ジルコニル0.6モル及び四塩化チタン0.4モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとして硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用い、溶液Aから沈殿を析出させた後に熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の表面側に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の内部に多く分布していた。

【0390】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0391】(実施例49) 溶液Aとして硝酸アルミニウム9水和物1モル及び硝酸ランタン6水和物0.03モルを溶解した水溶液を用い、溶液Bとしてオキシ硝酸ジルコニル0.6モル、四塩化チタン0.4モル及び硝酸アルミニウム9水和物1モルを溶解した水溶液を用いたこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察し、またEPMAで分析したところ、粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集粒子からなっていた。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が凝集粒子の内部に多く分布し、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ は凝集粒子の表面側に多く分布していた。

【0392】この複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0393】(比較例11) 溶液Aと溶液Bを混合した水溶液にアンモニア水を加えて沈殿を析出させ、これに対して熟成を行わなかったこと以外は実施例38と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末では、各酸化物の一次粒子がほぼ均一に分散した凝集粒子から構成されている。そして凝集粒子は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 一次粒子と $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 一次粒子とがほぼ均一に分散してなり、表面側から内部までほぼ均一な金属分布となっていた。

【0394】そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例38と同様にして触媒を調製した。

【0395】<試験例>実施例38~49及び比較例11の触媒を評価装置にそれぞれ装填し、表15に示すLean/Rich

モデルガスを交互に30秒間ずつ流しながら、600°Cで5時間保持する硫黄被毒耐久試験を行った。

#### 【0396】

【表15】

	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.34	5.60	0.005	11	—	3	残部
Lean	0.07	—	0.08	11	6.63	3	残部

【0397】また実施例38~49及び比較例11の触媒を評価装置にそれぞれ装填し、表16に示すLean/RichモデルガスをRich 4分間~Lean 1分間の変動雰囲気下にて、800°Cで5時間保持する耐熱耐久試験を行った。

#### 【0398】

【表16】

	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.48	0.1	10	0.1	1.5	—	3	残部
Lean	0.45	0.1	10	0.096	—	7.7	3	残部

【0399】そして硫黄被毒耐久試験後及び耐熱耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通反応装置にそれぞれ装填し、表17に示すモデルガスを流しながら300°C、400°C及び500°Cの各温度におけるNO<sub>x</sub>吸蔵量を測定した。詳しくは、先ずリッチガスにて前処理後に、Leanガスを各

温度で50L/min流通させて酸化処理し、その後3秒間Richガスを流通させ、さらにLeanガスに切り替え、その間の触媒出ガス中のNO<sub>x</sub>濃度をそれぞれ測定した。

#### 【0400】

【表17】

	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (%)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
Rich	0.21	0.59	10	0.17	1.5	0.18	3	残部
Lean	0.20	0.08	10	0.16	—	6.7	3	残部

【0401】そして図3の塗りつぶし部分の面積から、リッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量(以下RSNO<sub>x</sub>吸蔵量といふ)を算出した。結果を表18に示す。なおRSNO<sub>x</sub>吸蔵量が多いほど実車走行におけるNO<sub>x</sub>浄化性能が高いことがわかっているので、RSNO<sub>x</sub>吸蔵量をNO<sub>x</sub>浄化性能の主たる指標とした。

【0402】また初期と耐熱耐久試験後の各触媒についてBET比表面積を測定し、結果を表18に示す。

#### 【0403】<評価>

#### 【0404】

【表18】

実施例	RSNO <sub>x</sub> 吸蔵量(μmol/0.5g-Cat)						BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)	
	硫黄被毒耐久試験後			耐熱耐久試験後			初期	耐久後
	300°C	400°C	500°C	400°C	500°C	600°C		
38	22	51	38	24	40	28	298	155
39	19	48	33	25	38	25	300	154
40	19	50	32	23	38	25	295	160
41	20	48	31	24	37	25	290	150
42	17	45	30	22	35	26	302	161
43	16	46	32	24	39	23	288	145
44	15	44	33	22	41	28	295	148
45	15	43	31	21	39	24	225	135
46	16	46	30	22	38	24	279	140
47	23	52	36	28	43	23	285	155
48	20	47	34	25	36	26	287	152
49	23	52	33	24	42	27	282	168
11	12	38	27	18	30	20	274	127

【0405】表18より、各実施例の触媒は比較例11の触媒に比べて耐熱耐久試験による比表面積の低下度合いが小さく、耐熱性に優れていることが明らかである。この効果は、凝集粒子の内部と表面側で金属元素の分布が異なること、及び熟成したことによる。

【0406】また実施例38~40及び実施例47~49の比較

から、実施例38と実施例47及び実施例49が特にRSNO<sub>x</sub>吸蔵量が多く、沈殿の熟成処理は沈殿の析出の度にそれぞれ行うのが最も好ましいことがわかる。さらに比表面積を比較すると、実施例38~39が実施例40より好ましいので、沈殿した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前駆体を熟成することが好ましいことがわかる。これから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は他の粒子との固相

反応性が低く、他の粒子間に存在して障壁として作用することで比表面積を確保していることが示唆される。

【0407】また実施例38と実施例49の比較から、溶液A中にAlとLaを含む場合には担体の耐熱性がさらに向上し、活性も向上することがわかる。

【0408】また、硫黄被毒試験後の活性は比表面積が大きな担体を用いるほど高くなる傾向が認められる。このことは、高比表面積とすることにより担体に含まれるTiO<sub>2</sub>あるいはZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体中の耐硫黄被毒性が高い成分の分散性が高まり、粒成長が抑制された結果、耐硫黄被毒性が向上したと考えられる。

【0409】さらに、各実施例の触媒の耐熱耐久試験後のRSNO<sub>x</sub>吸蔵量は比較例11より多く、担体の耐熱性の向

上が触媒活性の耐久性に大きく寄与していることがわかる。これは、担体の耐熱性の向上により貴金属及びNO<sub>x</sub>吸蔵材の粒成長が抑制されたこと、及び担体とNO<sub>x</sub>吸蔵材との固相反応を抑制する成分であるTiO<sub>2</sub>あるいはZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>固溶体の担体内部での分散性が改善され、その結果担体とNO<sub>x</sub>吸蔵材との固相反応が抑制されたことに起因すると考えられる。

#### (7) ゼオライト層をもつ排ガス浄化用触媒

実施例50～62及び比較例12～13に用いた複合酸化物粉末を製造するのに用いた水溶液の組成を表19に示す。

#### 【0410】

【表19】

	上層		ZSM-5 混合	下層
	溶液A モル比	熟成		
実施例50	Al/Ce=0.2/1	—	Al = 0.2	—
実施例51	Al/Ce=0.2/1	—	Al/Ce=0.2/0.008	—
実施例52	Al/Ce=0.2/0.008	—	Al/Ce=0.2/1	—
実施例53	Al/Ce=0.2/1	有	Al = 0.2	—
実施例54	Al/Ce=0.2/1	有	Al = 0.2	有
実施例55	Al/Ce=0.2/1	有	Al/Ce=0.2/0.008	—
実施例56	Al/Ce=0.2/0.008	有	Al/Ce=0.2/1	—
実施例57	Al/Ce=0.1/1	—	Al = 0.3	—
実施例58	Al/Ce=0.3/1	—	Al = 0.1	—
実施例59	Al/Ce=0.5/1	—	Al = 0.5	—
実施例60	Al/Ce=0.4/1	—	Al = 1	—
実施例61	Al/Ce=1/1	—	Al = 0.4	—
実施例62	Al/Ce=0.2/1	—	Al = 0.2	—
比較例12	Ce=0.25	—	—	ZSM-5
比較例13	Al/Ce=0.2/1	—	Al = 0.2	—

【0411】(実施例50) 図4に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式的な拡大断面図を示す。この触媒は、コーチェライト製のハニカム基材3と、ハニカム基材3の表面に形成されたゼオライトからなる下層4と、下層4の表面に形成されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>複合酸化物よりなる上層5とから構成され、上層5にPtとRhが担持されている。以下、この触媒の製造方法を説明して、構成の詳細な説明に代える。

【0412】ZSM-5(モル比Si/Al=1900) 100gと、ZSM-5に対して乾燥後のSiO<sub>2</sub>としての固形分で10重量%となる量のシリカゾルと、純水120gとを混合粉碎してスラリーを調製した。そしてコーチェライト製モノリスハニカム基材1(400セル/インチ)を用意し、このスラリーを180g/Lコートして110°Cで通風乾燥した後、600°Cで1時間焼成して下層2を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

【0413】次に、硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと、硝酸セリウム6水和物1.0モルと、30重量%過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解して溶液Aを調製した。また硝酸アルミニウム9水和物0.2モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解して溶液Bを調製した。さらにNH<sub>3</sub>を全ての硝酸根を中和できる量の1.2倍モル含む水溶液を500cm<sup>3</sup>調製し、これを中和溶液とした。

【0414】ビーカー中に中和溶液を入れ、メカニカル

スターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、溶液Bを加えてさらに1時間攪拌した。得られた酸化物前駆体を大気中にて300°Cで3時間乾燥し、さらに500°Cで1時間仮焼した。得られた粉末を大気中にて600°Cで5時間焼成し、湿式ボルミルにてメジアン径D50=10μmに粉碎して複合酸化物粉末を得た。

【0415】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集粒子からなっていた。またEPMAで分析したところ、凝集粒子は内部にCeO<sub>2</sub>が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在していた。またEPMAによる分析の結果、表面側のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の65mol%であり、内部のCeO<sub>2</sub>量は全CeO<sub>2</sub>量の70mol%であった。

【0416】この複合酸化物粉末74gと、活性アルミナ粉末(比表面積190m<sup>2</sup>/g)120g、硝酸アルミニウム6水和物20.8g、擬ペーマイト3.6g、純水190gとを混合粉碎して、メジアン径D50=7μmのスラリーを調製した。このスラリーを、下層2が形成されたハニカム基材1の表面に160g/Lコートし、110°Cで通風乾燥した後、600°Cで1時間焼成して上層3を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

【0417】その後、ジニトロジアンミン白金水溶液を用いてPtを1.5g/L担持し、硝酸ロジウム水溶液を用いてRhを0.3g/L担持して本実施例の触媒を得た。

【0418】(実施例51) 硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸ランタン9水和物0.006モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例50と同じにして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、凝集粒子は内部にCeO<sub>2</sub>が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在していた。

【0419】この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同じにして触媒を調製した。

【0420】(実施例52) 硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸ランタン9水和物0.006モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例50と同じにして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、凝集粒子は表面側にCeO<sub>2</sub>が多く、内部にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在していた。

【0421】この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同じにして触媒を調製した。

【0422】(実施例53) ピーカー中に実施例50と同じ溶液Aの硝酸根を中和できる量の1.2倍モルのNH<sub>3</sub>を含む中和溶液400cm<sup>3</sup>を入れ、メカニカルスター及びホモジナイザにて攪拌しながら実施例1と同様の溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、得られた酸化物前駆体に対して0.12MPa, 110°Cで2時間水熱処理する熟成処理を行った。

【0423】そこへ実施例50と同様の溶液Bの硝酸根を中和できる量の1.2倍モルのNH<sub>3</sub>を含むアンモニア水を加え、攪拌しながら実施例50と同様の溶液Bを添加して1時間攪拌した。得られた酸化物前駆体を大気中にて300°Cで3時間乾燥し、さらに500°Cで1時間仮焼した。得られた粉末を大気中にて600°Cで5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径D50=10μmに粉碎して複合酸化物粉末を得た。

【0424】この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>複合酸化物が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0425】上記の複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様の下層4をもつハニカム基材3の表面に実施例50と同様にコートして上層5を形成した。

【0426】(実施例54) 溶液Bを添加して1時間攪拌後、得られた酸化物前駆体に対して0.12MPa, 110°Cで2時間水熱処理する熟成処理を行ったこと以外は実施例53と同じにして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微

細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>複合酸化物が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0427】この複合酸化物粉末を用い、実施例53と同じにして触媒を調製した。

【0428】(実施例55) 硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸ランタン9水和物0.006モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例53と同じにして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>複合酸化物が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0429】この複合酸化物粉末を用い、実施例53と同じにして触媒を調製した。

【0430】(実施例56) 硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸ランタン9水和物0.006モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物0.2モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例53と同じにして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、表面側にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>複合酸化物が多く、内部にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0431】この複合酸化物粉末を用い、実施例53と同じにして触媒を調製した。

【0432】(実施例57) 硝酸アルミニウム9水和物0.1モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物0.3モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にCeO<sub>2</sub>が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0433】この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同じにして触媒を調製した。

【0434】(実施例58) 硝酸アルミニウム9水和物0.3モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物0.1モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にCeO<sub>2</sub>が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0435】この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

【0436】(実施例59) 硝酸アルミニウム9水和物0.5モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水( $H_2O_2$ として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物0.5モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にCeO<sub>2</sub>が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0437】この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

【0438】(実施例60) 硝酸アルミニウム9水和物0.4モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水( $H_2O_2$ として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物1.0モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にCeO<sub>2</sub>が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0439】この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

【0440】(実施例61) 硝酸アルミニウム9水和物1.0モルと硝酸セリウム6水和物1.0モルと30重量%過酸化水素水( $H_2O_2$ として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水1500cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物0.4モルを純水250cm<sup>3</sup>に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径7nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にCeO<sub>2</sub>が多く、表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在した。

【0441】この複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。

【0442】(実施例62) 実施例50で調製したと同様の複合酸化物粉末74gと、活性アルミナ粉末(比表面積190m<sup>2</sup>/g)120g、硝酸アルミニウム6水和物20.8g、擬ペーマイト3.6g、ZSM-5(モル比Si/Al=1900)218g、ZSM-5に対して乾燥後のSiO<sub>2</sub>固形分が10重量%となる量のシリカゾルと、純水452gとを混合粉碎して、メジアン径D50=7μmのスラリーを調製した。そして実施例50と同様のハニカム基材3を用意し、このスラリーを340g/Lコートして110°Cで通風乾燥した後、600°Cで1時間焼成して担体層を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

【0443】この触媒では、下層4は形成されていな

い。

【0444】(比較例12) 硝酸セリウム6水和物0.25モルと30重量%過酸化水素水( $H_2O_2$ として1.1モル含有)31cm<sup>3</sup>を純水50000cm<sup>3</sup>に溶解した溶液のみを中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例50と同様にして酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末では、CeO<sub>2</sub>一次粒子が凝集した凝集粒子から構成され、表面側から内部まではほぼ均一な金属分布となっていた。

【0445】そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。すなわち比較例12の触媒では、上層5にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含まれていない。

【0446】(比較例13) 下層4を形成せず、ハニカム基材3の表面に直接上層5を形成したこと以外は実施例50と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末では、各酸化物又は複合酸化物の一次粒子がほぼ均一に分散した凝集粒子から構成されている。そして凝集粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一次粒子と、CeO<sub>2</sub>一次粒子とがほぼ均一に分散してなり、表面側から内部まではほぼ均一な金属分布となっていた。

【0447】そしてこの複合酸化物粉末を用い、実施例50と同様にして触媒を調製した。つまりこの触媒では、ゼオライトが含まれていない。

【0448】<試験・評価>それぞれの触媒を35cm<sup>3</sup>のテストピースサイズ(直径20mm、長さ41mm)に切り出し、表5に示したLean/Richモデルガスを交互に10秒間ずつ流しながら、900°Cで10時間保持する耐久試験を行った。総流量は20L/分である。次いで耐久試験後の各触媒に表12に示したLean/Richモデルガスを交互に1秒間ずつ流しながら、昇温速度10°C/分で昇温させ、その間の定常浄化性能をそれぞれ測定した。そしてNO<sub>x</sub>、CO及びC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の50%浄化温度を算出し、結果を表20に示す。また触媒の早期着火性能を比較するため、500°Cに加热したLeanモデルガスを触媒に一気に流通させ、流通開始から1分間のHC平均排出量を測定し、結果を表20に示す。

#### 【0449】

【表20】

	50%浄化温度 (°C)			HC平均排出量 (ppm/秒)
	NO <sub>x</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
実施例50	220	224	229	245
実施例51	217	221	227	234
実施例52	222	225	231	254
実施例53	216	221	226	238
実施例54	205	210	215	210
実施例55	208	209	216	220
実施例56	219	223	227	242
実施例57	225	228	234	262
実施例58	224	225	232	275
実施例59	228	227	236	291
実施例60	227	230	239	311
実施例61	228	229	236	308
実施例62	221	224	232	253
比較例12	230	232	240	350
比較例13	219	224	230	300

【0450】比較例13の触媒は比較例12の触媒より低温

活性が高いことから、本発明の製造方法により調製された複合酸化物粉末からなる担体層をもつ触媒は、 $\text{CeO}_2$ のみからなる担体層をもつ触媒より浄化活性に優れている。またHC平均排出量も少ないとことから、早期に活性化していることがわかる。しかしHC平均排出量は実施例に比べるとまだ多く、さらに低減する必要がある。

【0451】そして実施例50と比較例13との比較より、ゼオライトからなる下層を形成することによりHC平均排出量が大幅に向かっていることがわかり、これは触媒が活性化温度まで上昇する間にHCが下層に吸着されたためである。

【0452】また実施例50と実施例62及び比較例13の比較から、ゼオライトは複合酸化物粉末と混合してもその効果が認められるものの、上層よりも下層とすることが好ましいことが明らかである。

【0453】さらに実施例50, 53, 54あるいは実施例5, 1, 55, 56の比較から、酸化物前駆体に熟成処理を加えることによって活性が向上していることがわかる。この理由は明らかではないが、熟成処理によって一次粒子表面が安定化され、凝集による粒成長が抑制されて触媒金属との接触界面がより多く保持できるためと推察される。

【0454】また実施例51, 52及び比較例12の比較より、沈殿を得る順序には最適な順序が存在する可能性があるが、いずれの順序で調製しても比較例12より高活性であることは明らかである。そして実施例51の触媒は実施例50より活性が向上しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ を含むことがさらに好ましいことも明らかである。

【0455】なお、実施例50及び実施例57~61の比較より、複合酸化物粉末の金属の組成比には最適範囲があり、

り、 $\text{Al} : \text{Ce}$ のモル比で1 : 0.5~1 : 10、好ましくは1 : 1~1 : 5とすることが好ましいこともわかる。

#### 【0456】

【発明の効果】すなわち本発明の複合酸化物によれば、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が最大に発現され、排ガス浄化用触媒の担体としてきわめて有用である。そしてこの複合酸化物を担体として用いた排ガス浄化用触媒によれば、1000°Cもの高温で耐久試験を行っても活性の低下が少なく、耐熱性と耐硫黄被毒性などに優れている。また排ガス中の有害成分を低温域から効率よく浄化することができる。

【0457】そして本発明の製造方法によれば、このような特徴をもつ複合酸化物及び排ガス浄化用触媒を容易にかつ安定して製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で調製された複合酸化物の構成を示す模式的な説明図である。

【図2】比較例1で調製された複合酸化物の構成を示す模式的な説明図である。

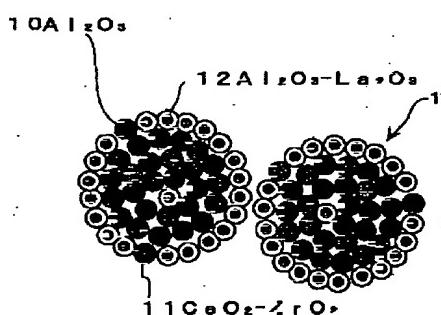
【図3】リッチスパイク後 $\text{NO}_x$ 吸収量の評価法を説明する説明図である。

【図4】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の模式的拡大断面図である。

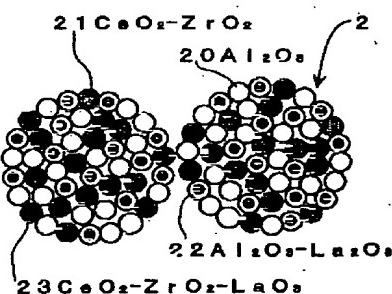
#### 【符号の説明】

1 : 凝集粒子	10 : 一次粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
11 : 一次粒子 ( $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ )	12 : 一次粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{L}_2\text{O}_3$ )
3 : ハニカム基材	4 : 下層
5 : 上層	

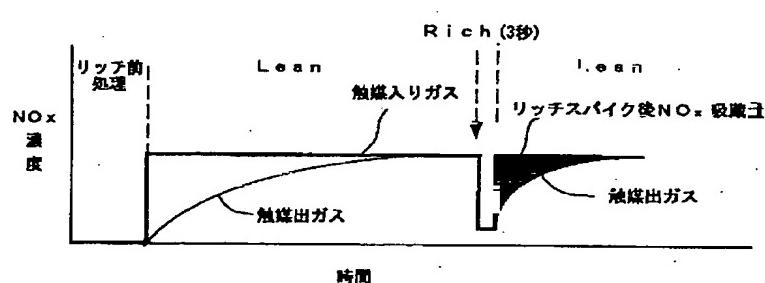
【図1】



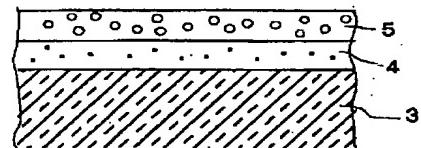
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	(参考)
B O 1 J 23/63		B O 1 J 35/08	A
29/44		37/03	B
32/00		F O 1 N 3/10	A
35/08		B O 1 J 23/56	301 A
37/03			ZAB
F O 1 N 3/10		B O 1 D 53/36	104 A

(31) 優先権主張番号 特願2001-61422(P2001-61422)

(32) 優先日 平成13年3月6日(2001. 3. 6)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 今川 晴雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 須田 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 ▲高▼橋 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 3G091 AA02 AB03 AB06 BA03 BA07  
BA11 BA39 FC02 GB01W  
GB02W GB04W GB10W GB17W  
HA29  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA01Y  
BA03X BA06Y BA07X BA08X  
BA11X BA18X BA19X BA30X  
BA31X BA33X BA42X BB01  
BB02 BB16 BB17 EA04  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A  
BA01B BA02A BA04A BA05A  
BA06A BA07A BA07B BA13B  
BA20A BB02A BB02B BB06A  
BB06B BC09A BC10A BC16B  
BC33A BC38A BC40B BC42A  
BC42B BC43A BC43B BC44A  
BC50A BC50B BC51A BC51B  
BC65A BC67A BC68A BC69A  
BC70A BC70B BC71A BC71B  
BC72A BC72B BC74A BD05A  
CA03 CA09 EA02X EA02Y  
EA18 EA19 EB06 EB12Y  
EB18X EB18Y EC03Y EC28  
EC29 ED06 ED07 FA01 FA02  
FA03 FB04 FB09 FB10 FB15  
FB23 FB30 FC07 FC08 ZA01A  
ZA11A ZA11B ZF05A ZF05B